

Fe d'errades

Totes les unitats temporals que s'indiquen en aquest treball han d'estar expressades en minuts $[min]$, essent incorrecte l'aparició de segons $[s]$, exceptuant els valors de l'indicador clau de rendiment del temps de càlcul KPI_{t_c} i el coeficient global de transferència de calor U on les unitats són $[s]$ i $[\frac{J}{m^2 \cdot s \cdot K}]$ respectivament.

Resum

En el Projecte Final de Carrera (PFC) que es presenta a continuació, s'obté un nou disseny d'un controlador predictiu no lineal (NMPC: *Nonlinear Model Predictive Control*) per a un reformador d'Etanol amb Vapor (ESR: *Ethanol Steam Reformer*) utilitzat per a la producció d'hidrogen pur per una Pila de Combustible (PEM: *Proton Exchange Membrane*).

Es realitza un model matemàtic del sistema a partir de les equacions de balanç de massa i energia del reactor catalític i la membrana de separació del Reformador d'Etanol amb Vapor. Aquest estudi s'ha basat en models matemàtics per a l'ESR de la bibliografia existent, en els que s'hi ha realitzat diverses modificacions. A partir del model, s'analitza la dinàmica i l'estat estacionari del sistema, obtenint un punt d'operació per a la minimització del cost de producció de l'hidrogen.

El controlador dissenyat és un NMPC degut a les restriccions i a l'alta no linealitat del sistema. El controlador utilitza directament les equacions diferencials contínues i no lineals del model matemàtic com a model de simulació, i conté un model intern realitzat mitjançant la tècnica del mostreig de les dades.

A partir de l'anàlisi de resultats del model i del controlador, es conclou amb la viabilitat de l'estratègia i estructura de control proposades i la possibilitat de garantir el funcionament del controlador a temps real.



Sumari

Resum	1
Sumari	3
1. Glossari	5
2. Prefaci	7
2.1 Origen del Projecte	7
2.2 Motivació	7
2.3 Requeriments Previs	7
3. Introducció	8
3.1 Objectius del Projecte	8
3.1.1 Objectius del Model	8
3.1.2 Objectius de Control	8
3.2 Abast del Projecte	8
4. Estat de l'Art	9
4.1 Tècniques de Reformat per obtenir Hidrogen	9
4.2 Reformador d'Etanol amb Vapor	10
4.3 Control Reformadors	11
4.4 Controladors Predictius de Reformadors d'Etanol amb Vapor	11
5. Descripció del Sistema	12
5.1 Descripció Física	12
5.2 Descripció química del reactor catalític	13
5.2.1 Cinemàtica de les reaccions	15
6. Model Matemàtic	16
6.1 Balanç de massa del Reactor Catalític	16
6.2 Balanç d'Energia del Reactor Catalític	20
6.3 Balanç de Massa de la Membrana de Separació	21
6.4 Balanç d'Energia de la Membrana de Separació	22
6.5 Anàlisi de Resultats de la Discretització del Model	22
6.5.1 Balanç de massa del reactor catalític en estat estacionari	23
6.5.2 Balanç de massa i energia del reactor catalític en estat estacionari	24
6.5.3 Estat estacionari a la membrana	26
6.5.2 Dinàmica del sistema	27
6.5.5 Punt d'operació	28
7. Disseny Controlador	30
7.1 Plantejament del problema	30
7.2 Formulació del control predictiu	30
7.3 Disseny controlador predictiu per l'ESR	34

7.3.1 Model Predictiu	34
7.3.2 Restriccions	36
7.3.3 Funció objectiu	37
7.3.4 Problema d'optimització del NMPC	38
8. Anàlisi de Resultats	40
8.1 Indicadors clau de rendiment i Paràmetres de Control	40
8.2 Model de simulació igual al model de control	41
8.3 Model de simulació diferent al model de control	43
8.4 Anàlisi econòmic	45
9. Conclusions	47
Annex: Codi font	48
Agraïments	78
Bibliografia	79
Referències bibliogràfiques	79
Bibliografia complementària	81



1. Glossari

ATR	Reformació Autotèrmica
ESR	Reformador d'Etanol amb Vapor
PC	Piles de Combustible
IRI	Institut de Robòtica i Informàtica Industrial
UPC	Universitat Politècnica de Catalunya
CSIC	Consell Espanyol d'Investigacions Científiques
PEM	Membrana intercanviadora de protons
PEMFC	Pila de combustible de Membrana intercanviadora de protons
PFC	Projecte Final de Carrera
MIMO	Múltiples Entrades i Múltiples sortides
POX	Oxidació Parcial
SR	Reformat amb Vapor
EDP	Equacions en Derivades Parcial
EDO	Equacions Diferencials Ordinàries
INTE	Institut de Tècniques Energètiques
C_2H_5OH	Etanol
CH_3CHO	Acetaldheid
H_2	Hidrogen
CO	Monòxid de Carboni
CH_4	Metà
CO_2	Diòxid de Carboni
H_2O	Aigua
ΔH_{298}^\ominus	Entalpia Estàndard de Formació
Co/ZnO	Cobalt/Òxid de Zinc
Rh/Al_2O_3	Rodi/Òxid d'Alumini

Rh/CeO_2	Rodi/Òxid de Ceri
Ni/La_2O_3	Níquel/Òxid de Lantani
$Pd - Ag$	Paladi-Plata
NMPC	Controlador Predictiu basat en Model No Lineal
KPI	Indicador clau de rendiment
MIT	Institut de Tecnologia de Massachusetts



2. Prefaci

2.1 Origen del Projecte

La necessitat de trobar un sistema energètic renovable i vàlid per a vehicles, en el qual no sigui necessari el consum d'un derivat del petroli ni de ningun altre sistema energètic contaminant, ha originat l'aparició d'estudis on es fan servir sistemes energètics renovables, ecològics i controlables.

En aquest marc, les piles de combustible (*PC*) ofereixen un sistema de producció d'energia respectuós amb el medi ambient i de gran eficiència, adequat en el món de les energies no contaminants.

Fruit d'aquestes consideracions, neix la realització d'aquest estudi, on es modela l'ESR, del qual s'obté l'hidrogen que alimenta a les PC, i es realitza el disseny d'un sistema de control.

2.2 Motivació

La principal motivació d'aquest PFC és, entre d'altres, la situació actual en la qual els productes derivats del petroli són l'eix sobre el qual està assentat el món del transport, les cada vegada més escasses reserves de petroli, els elevats costos que representa la seva extracció i el problema ecològic que origina, que fan prioritària la necessitat de trobar un sistema alternatiu al seu ús. Un dels sistemes alternatius és l'utilització de les PC, alimentades per hidrogen, podent així substituir el petroli com a font d'energia principal. L'hidrogen és un mitjà d'emmagatzematge d'energia i la seva font d'energia primària biorenovable i respectuosa amb el medi ambient, en aquest estudi, prové de l'etanol.

Per altra banda, la realització d'aquest PFC, permet establir noves estratègies i metodologies industrials ja que, pràcticament, a la bibliografia no hi ha treballs que tractin la modelització dinàmica dels reformadors i el seu control no lineal. També permet aprofundir en l'especialització i adquirir nous coneixements tècnics en les parts de modelització i estratègies de control que s'utilitzen a la indústria.

2.3 Requeriments Previs

Per a la realització d'aquest PFC ha estat necessari un punt de partida, en el qual s'incorporaran diverses modificacions per a la realització de l'estudi. Aquest ha estat el disseny del model realitzat per [1] al centre d'investigació de l'Institut de Robòtica i Informàtica Industrial (*IRI*) de la Universitat Politècnica de Catalunya (*UPC*) i el Consell Espanyol d'Investigacions Científiques (*CSIC*).

3. Introducció

3.1 Objectius del Projecte

Els objectius principals del PFC són modelar el reformador catalític i la membrana de separació de l'ESR i dissenyar un controlador predictiu no lineal basat en el model per a aquest. El reformat d'etanol amb vapor és un procés químic complex, el qual és modelat i controlat com un sistema no lineal, de fase no mínima i com un sistema MIMO (*Multi-input and Multi-output*).

3.1.1 Objectius del Model

L'obtenció i disseny del model està basat en l'anàlisi matemàtic de balanç de massa i energia de l'ESR, simplificant el model presentat per [2], per a implementar un model de simulació matemàtic equivalent al real i poder utilitzar-lo en un controlador no lineal.

3.1.2 Objectius de Control

Els objectius de control són l'anàlisi de controladors predictius no lineals i el disseny d'aquests en anell tancat, per a poder controlar les variables de sortida del sistema físico-químic de la planta i així poder construir una llei òptima de control donada pel sistema dinàmic no lineal descrit per l'equació (Eq. 3.1):

$$\dot{x} = f(x, u, t) \quad u \mid \forall x(p) \in \Omega \quad x(t) \rightarrow p \quad t \rightarrow \infty \quad (\text{Eq. 3.1})$$

on \dot{x} son les derivades dels estats, x son els estats i u son les entrades del sistema. El problema de control es basa en trobar una llei de control u tal que a partir de qualsevol estat inicial en una regió Ω , l'estat x tendeixi al punt p quan $t \rightarrow \infty$.

3.2 Abast del Projecte

L'estudi realitzat aconsegueix un model matemàtic del reformador d'etanol amb vapor basat en dades reals i un estudi de simulació del model, sense validació experimental. Per a dit model, s'assoleix l'objectiu d'implementar una estratègia de control predictiu no lineal.



4. Estat de l'Art

L'hidrogen pot ser obtingut a través de diverses maneres i a partir d'una varietat de matèries primeres, per exemple a través de combustibles fòssils com podria ser el gas natural, el petroli i el carbó o de reserves renovables com la biomassa.

En general, a part de l'electròlisi de l'aigua, les tecnologies per a la producció d' H_2 (*hidrogen*) recauen en quatre grans categories: termoquímiques, electroquímiques, foto-biològiques i fotoelectroquímiques.

En aquest estudi, l'hidrogen s'aconsegueix a partir de la tecnologia termoquímica, centrada en la reformació amb vapor, que és el procés més utilitzat per produir H_2 . Per tant, en els següents apartats es descriuen les tècniques més importants de la generació d'hidrogen i especialment la reformació d'etanol amb vapor; finalment es cita un dels actuals reactors catalítics per a veure l'estat de l'art actual del reformat d'etanol amb vapor.

4.1 Tècniques de Reformat per obtenir Hidrogen

Actualment existeixen diverses tècniques termoquímiques per a l'obtenció d'hidrogen [3], les principals són; Reformat amb Vapor (SR: *Steam Reforming*), Oxidació Parcial (POX: *Partial Oxidation*) i Reformat Autotèrmic (ATR: *Autothermal Reforming*), que són descrites a continuació:

El SR ha de ser alimentat a una alta temperatura de mescla de combustible i vapor, ja que les reaccions són endotèrmiques i per tant es requereix de fonts de calor externes. Els productes resultants són mescles d'hidrogen, monòxid de carboni, diòxid de carboni i metà. Pot ser una tècnica on no s'utilitzi oxigen i es dugui a terme a baixes temperatures gràcies al reactor catalític, obtenint així el rati més gran d' $\frac{H_2}{CO}$ (hidrogen respecte monòxid de carboni) comparant amb altres tècniques. De totes maneres, conté la major emissió de CO de totes. És per això, que cal purificar l'hidrogen abans de portar-lo cap a la PEMFC.

El POX pot utilitzar el metà i el biogas com a combustible, però normalment la matèria prima utilitzada són les fraccions pesades de petroli, de tractament complicat. POX és un procés no catalític i exotèrmic, en el que la matèria primera es gasifica en presència d'oxigen i de vapor a altes temperatures. Els productes resultants són mescles d'hidrogen, monòxid de carboni, diòxid de carboni, metà, sulfat d'hidrogen i oxisulfur de carboni. Una part del gas és cremada per a tenir suficient calor per als processos endotèrmics. Mentre que el funcionament del reactor és més barat que el SR, la conversió per aconseguir bons ratis d' $\frac{H_2}{CO}$ fan que la tecnologia sigui més cara.

La següent tècnica, l'ATR, és una combinació de les dues anteriors. S'afegeix vapor d'aigua (reacció endotèrmica) en el procés d'oxidació (reacció exotèrmica) parcial amb existència d'un reactor catalític. Per tant, té com a avantatge el fet de no requerir de

calor extern i de ser més simple i menys car que l'ESR. Una altre avantatge respecte aquest, és que pot ser un procés tancat i començar molt ràpidament. Així doncs, és una tècnica que té molt bones expectatives degut a la composició del gas i del menor cost, però actualment encara està en fase d'estudi.

4.2 Reformador d'Etanol amb Vapor

Aquesta tècnica està basada en el SR amb l'etanol com a matèria primera, donant lloc a l'ESR. Actualment aquest procés és un dels més emprats i un dels menys costosos per a la producció d'hidrogen a partir d'etanol. Una de les seves grans avantatges són la seva alta eficiència i el seu baix cost, ja que el seu combustible, l'etanol, és fàcil d'utilitzar i de transportar per la seva baixa toxicitat i es pot distribuir amb una logística similar a les estacions de gas. A més, pot considerar-se un recurs biorenovable que genera una mescla rica en hidrogen al barrejar-se amb aigua i no allibera sulfurs. El reformat de vapor és una reacció endotèrmica on la calor és generada per una font externa. La intenció del procés de reformat és obtenir la major quantitat d' H_2 i minimitzar la de CO_2 (*diòxid de carboni*) i CO , mitjançant la ruptura dels enllaços d' C_2H_5OH (*etanol*) amb la presència de vapor d'aigua. Per aquest motiu, el reactor catalític és una part molt important ja que a partir d'aquest, s'obtenen diverses reaccions intermitjes, esperades i d'altres de no desitjades. S'ha arribat a determinar que els reactors catalítics de Co/ZnO (*cobalt/òxid de zinc*), ZnO , Rh/Al_2O_3 (*rodi/òxid d'alumini*), Rh/CeO_2 (*rodi/òxid de ceri*) i $Ni/La_2O_3 - Al_2O_3$ (*níquel/òxid de lantani-òxid d'alumini*) presenten el millor funcionament per al reformat d'etanol amb vapor [4].

En aquest PFC, es durà a terme l'estudi de control d'un reactor catalític basat en Co (*cobalt*) on totes les dades experimentals han estat obtingudes a partir de l'INTE (*Institut de Tècniques Energètiques*) de la UPC. L'estructura interior del reactor catalític que es mostra a la Figura 4.1 consisteix en una peça ceràmica amb canals en el seu interior que han estat recoberts per un aerogel, un material molt poròs i transparent, que conté nanopartícules de cobalt. Són aquestes partícules les que potencien la reacció que transforma l'etanol en hidrogen.

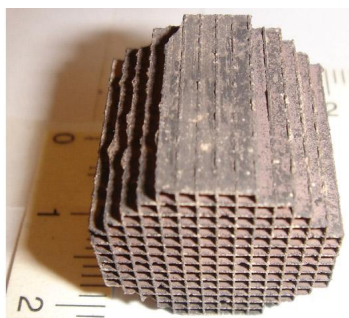


Figura 4.1: Reactor catalític de Cobalt



Degut a què la recerca de nous catalitzadors s'actualitza contínuament, actualment, s'ha desenvolupat un nou catalitzador [5] (rodi-ferro, promogut sobre un suport d'òxid d'alumini modificat amb calci) per a la producció d'hidrogen sense monòxid de carboni a través del reformat d'etanol amb vapor a baixes temperatures. El catalitzador podria ser un avenç en la realització dels reformadors d'etanol per als cotxes impulsats per hidrogen. Aquest catalitzador permet generar hidrogen de manera més eficient amb menys danys al medi ambient, ja que la reacció pot ocórrer a temperatures baixes, com a 350 °C i, gairebé no produir monòxid de carboni com a subproducte. La presència d'òxid de ferro permet que el monòxid de carboni es converteixi en diòxid de carboni i hidrogen a través de la reacció de desplaçament aigua-gas. Així, l'efecte de promoció de ferro en el catalitzador a base de rodi és la clau per a l'eliminació de monòxid de carboni, cosa que és extremadament difícil d'aconseguir en rodi sol.

4.3 Control Reformadors

Un dels esquemes més utilitzat en el control per a reformadors és l'esquema de control feedback tradicional i el mètode de compensació feedforward. A l'esquema feedback, el controlador corregeix per desviacions en el punt d'operació, només en el moment que alguna perturbació o canvi de consigna ha afectat l'operació del procés. Una idea que s'ha utilitzat molt per millorar els esquemes de control, consisteix en la possibilitat de medir les perturbacions que ingressen en el procés, de manera que el controlador actui sobre la planta abans que aquestes allunyin el procés del punt d'operació desitjat (compensació feedforward). Durant els últims anys s'han proposat tècniques de control avançat, una d'aquestes està extesa en la indústria, com és el control predictiu. Aquesta tècnica està molt desenvolupada ja que existeix una gran disponibilitat de software avançat comercial i de codi obert com poden ser ACADO, MATLAB®, YALMIP, YANE, etc.

4.4 Controladors Predictius de Reformadors d'Etanol amb Vapor

Actualment no existeix literatura per a controladors predictius no lineals per a l'ESR. Tot el que es realitza inclou linealitzacions i reduccions de model per a poder obtenir controladors predictius basats en models lineals entorn un punt d'operació.

5. Descripció del Sistema

El sistema a estudiar consta de dues parts en sèrie, la primera és un reactor catalític i la segona una membrana de separació. S'introdueix etanol i aigua per un circuit espiral que permet l'evaporació abans de l'entrada en el reactor, on es produiran una sèrie de reaccions químiques a la primera part i es filtraran els diversos components per a l'obtenció d'hidrogen pur a la sortida de la segona part del reactor, com es pot veure a la Figura 5.1:

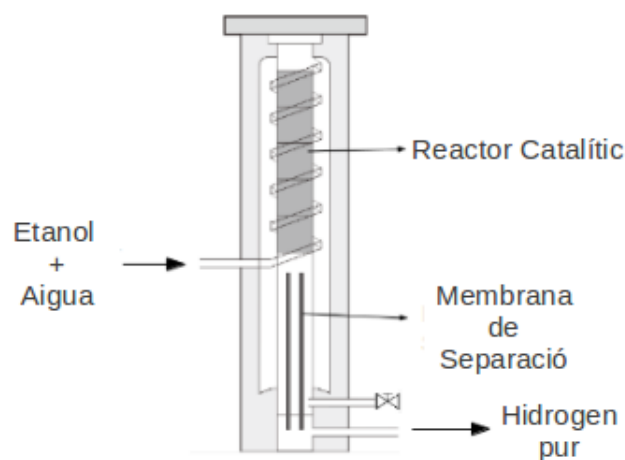


Figura 5.1: ESR

Per a la modelització de l'ESR, és necessari conèixer el sistema des del punt de vista físic i químic, conèixer les dimensions del sistema, les reaccions químiques que es produeixen dins del reactor catalític i els fenòmens físics de transferència de massa que es produeixen a la membrana de separació.

5.1 Descripció Física

L'ESR d'aquest projecte és un reactor modular monolític per al reformat catalític d'etanol que té una longitud de 154 mm i un diàmetre extern de 22 mm en una estructura ceràmica en forma de panell d'abella com es mostra a la Figura 4.1. La segona part és un procés de separació per membrana, on s'inclouen un, dos o inclús quatre tubs cilíndrics de 76 mm de longitud que filtren els gasos de sortida del reactor catalític per a obtenir hidrogen pur.



Els efectes d'entrada en els monolits que es mostren a la Figura 4.1 són molt petits ja que per les dimensions normals dels canals, el perfil radial de velocitats es desenvolupa en una longitud despreciable en front a la pròpia dels canals [6]. Els perfils radials de concentració també es desenvolupen en distàncies molt petites, pel que només es consideren canvis en la direcció axial [7].

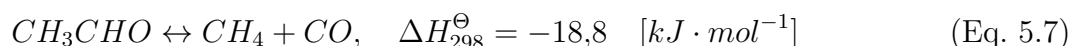
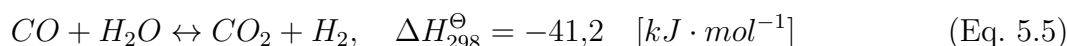
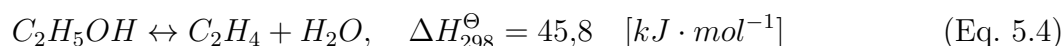
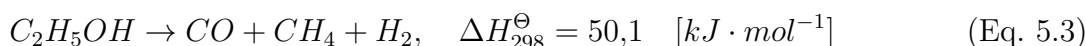
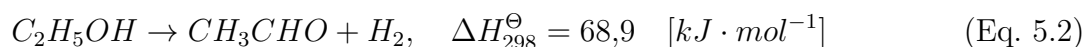
El flux dels canals normalment és un flux laminar i a més a més el flux de dispersió axial és despreciat, assumpció habitual, quan es treballa amb gasos. En condicions d'una bona distribució del flux a l'entrada del reactor i degut a l'excel·lent coincidència de tamany dels canals, es pot suposar que tots els canals funcionen d'una manera similar, de manera que l'estudi d'un sol canal es considera representatiu al de tots els altres [[8],[9],[10]].

5.2 Descripció química del reactor catalític

La reacció global en un reactor de reformat catalític d'etanol es basa principalment en la producció d'hidrogen i diòxid de carboni a partir d'etanol i aigua, en una proporció molar de 3:1, segons indica l'equació (Eq. 5.1):



No obstant, les reaccions que es produeixen són múltiples (Eq. 5.1) [[11],[12],[13]]. Des de l'equació (Eq. 5.2) fins a l'equació (Eq. 5.7) es descriu el procés químic complet:



on C_2H_5OH correspon a l'etanol, CH_3CHO correspon a l'acetaldehid, H_2 correspon a l'hidrogen, el CO correspon al monòxid de carboni, el CO_2 al diòxid de carboni, H_2O a l'aigua, CH_4 al metà i ΔH_{298}^{\ominus} és l'entalpia estàndard de formació a 25 °C de cada reacció.

L'equació (Eq. 5.2) fa referència a la deshidrogenació d'etanol, (Eq. 5.3) a la descomposició (reacció no desitjada), (Eq. 5.4) a la deshidratació, (Eq. 5.5) al desplaçament aigua-gas, (Eq. 5.6) a la reformació amb vapor de l'acetaldheid i la (Eq. 5.7) a la descomposició de l'acetaldheid.

A la Figura 5.2 es pot observar un esquema simplificat, representatiu de les entrades i sortides del reactor. A l'entrada s'introdueix un flux d'etanol i aigua, i aquests dos components reaccionaran a través del reactor catalític en les reaccions químiques mencionades anteriorment, donant com a resultat un conjunt de gasos de sortida, ric en hidrogen.

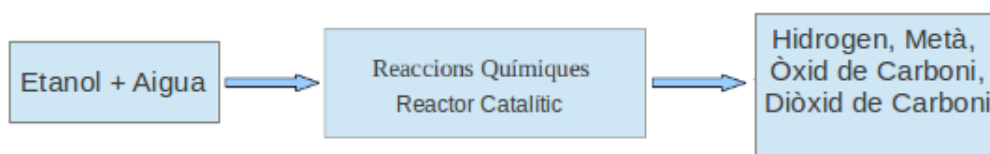


Figura 5.2: Esquema del Reactor Catalític



5.2.1 Cinemàtica de les reaccions

La velocitat en la qual es desenvolupa una reacció química depèn de moltes variables, com poden ser la concentració de cada element, temperatura, pressió, etc. A partir de les dades de la literatura [14] es treballa amb quatre de les sis equacions químiques presentades anteriorment, ja que són les equacions químiques que tenen un pes específic més elevat en el citat reactor catalític, on cada reacció té diferents velocitats de reacció i el seu model cinètic és representat per les equacions (Eq. 5.8) fins a l'equació (Eq. 5.13):

$$r_1 = k_1 P_{C_2H_5OH}, \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{min}} \right] \quad (\text{Eq. 5.8})$$

$$r_2 = k_2 P_{C_2H_5OH}, \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{min}} \right] \quad (\text{Eq. 5.9})$$

$$r_3 = k_3 (P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{k_{WGS}}), \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{min}} \right] \quad (\text{Eq. 5.10})$$

$$r_4 = k_4 P_{CH_3CHO} P_{H_2O}^3, \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{min}} \right] \quad (\text{Eq. 5.11})$$

$$k_j = k_{\infty j} \exp\left(-E_{a_j} \left(\frac{1}{RT} - \frac{1}{RT_{ref}}\right)\right), \quad (\text{Eq. 5.12})$$

$$k_{WGS} = \exp\left(\frac{4577,8}{T} - 4,33\right) \quad (\text{Eq. 5.13})$$

on $k_{\infty j}$ és el factor pre-exponencial, k_j són les constants cinètiques de cada reacció, E_{a_j} l'energia d'activació expressada en $\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]$, T la temperatura [K], T_{ref} és la temperatura de referència com a constant i igual a 773 K i $P_{C_2H_5OH}$, P_{CO} , P_{H_2O} , P_{CO_2} , P_{CH_3CHO} corresponen a les pressions parcials de cada component. A la Taula 5.1 es poden consultar els valors, extrets de la literatura [14], dels factors pre-exponencials i de les energies d'activació de cada reacció:

	r_1	r_2	r_3	r_4
Equació	Eq. 5.2	Eq. 5.3	Eq. 5.5	Eq. 5.6
$E_a \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]$	7.0e3	1.3e4	7.0e3	9.8e3
k_{∞}	2.1e4 $\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{min} \cdot \text{bar}}\right]$	2.0e3 $\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{min} \cdot \text{bar}}\right]$	1.9e4 $\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{min} \cdot \text{bar}^2}\right]$	2.0e5 $\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{min} \cdot \text{bar}^2}\right]$

Taula 5.1: Valors de les constants cinètiques de reacció

6. Model Matemàtic

A partir del que s'ha explicat anteriorment al cinquè capítol (5. Descripció del Sistema), per a poder representar el model matemàtic de l'ESR basat en el balanç de massa i energia, s'han considerat les següents hipòtesis:

Degut a les dimensions del reactor catalític, es dedueix que tots els canals operen de la mateixa manera, per tant, el reactor serà tractat com a un únic canal. La variable de pressió romandrà constant al llarg del reactor [[6],[8]] i pel que fa a la temperatura, es considera que la temperatura de la fase sòlida serà igual a la fase de gas [15]. Respecte a la calor, s'assumeix el següent: la conducció axial de calor en fase sòlida és despreciable i la dispersió axial de calor i massa (en fase gas) també és despreciable.

Per tant, el model del reformador monolític serà un model matemàtic no lineal, unidimensional i pseudo-homogeni del reactor catalític a través de les equacions de balanç de massa i energia que es presenten a continuació.

6.1 Balanç de massa del Reactor Catalític

L'equació utilitzada per a obtenir el balanç de massa és una equació en derivades parcials [16] per a cada un dels components químics, obtenint així un sistema d'EDPs (Equacions en Derivades Parcial). Com que les EDPs originals seran posteriorment discretitzades en la direcció axial del reactor, l'ordre d'aquest sistema serà el número de components diferents existents en les reaccions químiques que es duguin a terme en el reformat pel nombre de discretitzacions de l'espai en la direcció axial del reactor catalític.

El balanç de massa d'un component químic considerat en un reactor de flux pistó es basa en un model dinàmic, on la variació diferencial de la concentració del component en el temps és igual a la velocitat de reacció d'aquest component menys la variació molar diferencial en la direcció axial d'aquest component, tal i com es demostra a l'equació (Eq. 6.1) amb condició inicial i de contorn segons les equacions (Eq. 6.2) i (Eq. 6.3) respectivament:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial(vC_i)}{\partial z} = r_i, \quad i = 1, 2, \dots, 7, \quad (\text{Eq. 6.1})$$

$$\text{Condició Inicial: } C_i(0, z) = C_{i,0}(z) \quad z \in [0, L] \quad (\text{Eq. 6.2})$$

$$\text{Condició de Contorn: } C_i(t, 0) = C_{i,in}(t) \quad \forall t > 0 \quad (\text{Eq. 6.3})$$

on i és el component de la reacció (etanol, hidrogen, monòxid de carboni, metà, acetaldèhid, diòxid de carboni i aigua), C és la concentració molar de cada component $[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}]$, v és la velocitat lineal dels gasos $[\frac{\text{mol}}{\text{s}}]$, t el temps [s], z és la coordenada axial en [m], L és la longitud del reactor catalític expresada en [m] i r_i és la velocitat de reacció $[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{min}}]$ de



cada component químic, descrita a l'equació (Eq. 6.13).

Per a poder trobar una expressió de la velocitat lineal v dels gasos i poder-la substituir a l'equació (Eq. 6.1), habitualment, s'utilitza l'expressió de la velocitat per a gasos ideals a pressió constant [17], per tant, la velocitat es pot expressar mitjançant la següent expressió (Eq. 6.4):

$$v = v_0(1 + \epsilon x) \frac{T}{T_0} \quad (\text{Eq. 6.4})$$

on v_0 és la velocitat del flux a l'entrada del reactor, ϵ és la relació entre l'increment de nombre de mols i el nombre de mols aportats $[adim]$ i x és el rati de conversió de l'etanol en tant per u. T i T_0 representen la temperatura i la temperatura a l'entrada del reactor respectivament [K].

La definició concreta del paràmetre ϵ és el canvi en el nombre total de mols per a la conversió completa en relació al nombre total de mols a l'entrada del reactor. Aquest paràmetre fa referència a una reacció química de l'estil $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$, tal i com es mostra a l'equació (Eq. 6.5):

$$\epsilon = \left(\left(\frac{d}{a} + \frac{c}{a} - \frac{b}{a} - 1 \right) \right) \frac{N_A}{N_{total}} \quad (\text{Eq. 6.5})$$

on N_A $[\frac{\text{mol}}{\text{s}}]$ és la quantitat d'entrada del component de referència, A , i N_{total} $[\frac{\text{mol}}{\text{s}}]$ és la quantitat total dels components d'entrada. N_A per tant, és el component reactant principal de les reaccions químiques, en aquest cas l'etanol (C_2H_5OH).

Per a poder obtenir la derivada parcial de la velocitat v i ser substituïda a l'equació (Eq. 6.1), es deriva respecte la coordenada axial z l'equació (Eq. 6.4), obtenint la derivada parcial de la velocitat v a l'equació (Eq. 6.6). En les condicions de pressió constant s'obté la concentració d'etanol segons indica l'equació (Eq. 6.7):

$$\frac{\partial v}{\partial z} = \frac{\partial x}{\partial z} T \left(\frac{v_0 \epsilon}{T_0} \right) \quad (\text{Eq. 6.6})$$

$$C_{(C_2H_5OH)} = C_{(C_2H_5OH,0)} \frac{(1 - \epsilon x)}{(1 + \epsilon x)} \frac{T}{T_0} \quad (\text{Eq. 6.7})$$

A partir de l'equació anterior (Eq. 6.7) es pot obtenir la taxa de conversió de l'etanol (C_2H_5OH), x . Substituïnt-la a l'equació de la velocitat (Eq. 6.4), per a poder deixar-la en funció de les concentracions i la temperatura, s'obté l'equació (Eq. 6.8):

$$x = \frac{C_{(C_2H_5OH,0)} T_0 - C_{(C_2H_5OH)} T}{C_{(C_2H_5OH)} \epsilon T + C_{(C_2H_5OH,0)} T_0} \quad (\text{Eq. 6.8})$$

Per a poder treballar en fluxos, és necessari expressar la velocitat dels gasos en el reactor com a Q [$\frac{\text{m}^3}{\text{s}}$], velocitat de flux volumètric. Aquest flux volumètric té una relació lineal amb v i A , la secció del reactor catalític [m^2], com indica l'equació (Eq. 6.9). A partir d'aquesta equació i substituint-la a l'equació (Eq. 6.4) s'arriba a l'expressió (Eq. 6.10):

$$Q = Av \quad (\text{Eq. 6.9})$$

$$Q = Q_0(1 + \epsilon x) \frac{T}{T_0} \quad (\text{Eq. 6.10})$$

Com s'ha comentat anteriorment, es pretén treballar en fluxos, ja que els resultats de les dades experimentals de l'INTE estan expressades en fluxos i en conseqüència, per comparar els resultats de simulació amb els experimentals és necessari mostrar les concentracions resultants de cada component, obtingudes a partir de la solució de les EDPs del balanç de massa de l'equació (Eq. 6.1), com a fluxos molars F_i [$\frac{\text{mol}}{\text{min}}$], tal i com es mostra a l'equació (Eq. 6.11):

$$F_i = QC_i \quad (\text{Eq. 6.11})$$

Degut a la naturalesa de les múltiples reaccions químiques que es duen a terme dins del reactor catalític, s'ha de tenir en compte que són de caire complexa, és a dir, totes les reaccions que es produeixen es poden dur a terme tant en sèrie, com en paral·lel o les dues combinacions a la vegada. És necessari doncs, reformular l'aproximació de la velocitat de flux volumètric, descrita amb anterioritat, ja que no té sentit parlar de taxes de conversió x en reaccions complexes. Per tant, el càlcul de la velocitat del flux volumètric de l'equació (Eq. 6.18) substitueix a la de l'equació (Eq. 6.10). En un reactor de flux pistó, el càlcul es realitza mitjançant l'algorisme descrit per les següents equacions (des de l'equació (Eq. 6.12) fins a l'equació (Eq. 6.18)) [18]:

Primer s'ha de calcular la velocitat de reacció [$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{min}}$] de cada reacció química, expressades de forma genèrica a partir de l'equació (Eq. 6.12) i representades en particular a les equacions (Eq. 5.8) fins a l'equació (Eq. 5.11).

$$r_j = k_j f(C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}, C_{\text{H}_2}, \dots, C_i, P, T), \quad (\text{Eq. 6.12})$$

Degut a la naturalesa complexa de les reaccions químiques, és necessari calcular a partir de l'equació (Eq. 6.13) la velocitat de reacció de cada component químic [$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{min}}$], éssent igual a la suma de la velocitat de reacció de cada reacció química j-èssima on hi actua multiplicat pel coeficient estequiomètric ν [adim] de dit component químic:



$$r_i = \sum_{j=1}^N r_j v_{ij}, \quad j = 1, 2, \dots, 4, \quad (\text{Eq. 6.13})$$

Per a poder calcular la velocitat de flux volumètric, s'ha de calcular abans el flux molar de cada component químic, el flux molar total, el flux molar total a l'entrada i la velocitat de flux volumètric total a l'entrada del sistema. Tots aquests fluxos es poden calcular a partir de les equacions (Eq. 6.14) a l'equació (Eq. 6.17) respectivament.

$$\frac{dF_i}{dV} = r_i, \quad (\text{Eq. 6.14})$$

on dF_i és el diferencial del flux molar de cada component químic, dV és el diferencial de volum, éssent igual al volum del reactor catalític [m^3] entre el número de particions diferencials que s'apliquin al sistema. A partir de les assumpcions de la literatura, es pot dir que per a cada volum infinitèssim de control, F_i serà igual al sumatori dels fluxos molars de cada partició diferencial més, la velocitat de reacció de dit component per el diferencial de volum.

$$F_{Total} = \sum_{i=1}^N F_i, \quad i = 1, 2, \dots, 7, \quad (\text{Eq. 6.15})$$

$$F_{Total,in} = F_{C_2H_5OH,in} + F_{H_2O,in}, \quad (\text{Eq. 6.16})$$

$$Q_{Total,in} = F_{Total,in} \left(\frac{RT}{P} \right) \quad (\text{Eq. 6.17})$$

Finalment, a partir de les equacions anteriors, es pot calcular el valor de la velocitat de flux volumètric Q [$\frac{\text{ml}}{\text{min}}$]. Així, substituïnt la solució de les equacions (Eq. 6.1) i (Eq. 6.18) a l'equació (Eq. 6.11) es poden comparar els valors obtinguts per simulació i els valors experimentals de l'INTE.

$$Q = Q_{Total,in} \frac{F_{Total}}{F_{Total,in}} \frac{P_0 T_0}{P T} \quad (\text{Eq. 6.18})$$

6.2 Balanç d'Energia del Reactor Catalític

Per a complementar el model matemàtic basat en un reactor en flux pistó, s'afegeix el balanç d'energia. Aquest balanç permet tenir en compte la variació de temperatura al llarg de l'eix axial z en el reactor catalític [19], tal i com es demostra a l'equació (Eq. 6.19) amb condició inicial i de contorn segons les equacions (Eq. 6.20) i (Eq. 6.21) respectivament:

$$\rho_g c_{p_g} v \frac{\partial T}{\partial z} + [\rho_g c_{p_{g_s}} + \rho_s c_{p_s}] \frac{\partial T}{\partial t} = Ua(T_f - T) + \sum_{j=1}^N -\Delta H_j r_j, \quad j = 1, \dots, 4 \quad (\text{Eq. 6.19})$$

$$\text{Condició inicial: } T(0, z) = T_0(z) \quad \text{on } z \in [0, L] \quad (\text{Eq. 6.20})$$

$$\text{Condició de contorn: } T(t, 0) = T_{in}(t) \quad \forall t > 0 \quad (\text{Eq. 6.21})$$

on j és el numero de reacció, ρ és la densitat de sòlid o gas $[\frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}]$, c_p la capacitat calorífica de sòlid o gas $[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}]$, v la velocitat lineal dels gasos $[\frac{\text{m}}{\text{s}}]$, U el coeficient global de transferència de calor $[\frac{\text{J}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}}]$, a és l'àrea per volum $[\frac{\text{m}^2}{\text{m}^3}]$ de reactor on s'intercanvia calor éssent equivalent a $\frac{4}{d}$, T_f la temperatura del forn [K], ΔH la calor de reacció $[\frac{\text{J}}{\text{mol}}]$, r_j la velocitat de reacció $[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{min}}]$ i d el diàmetre del reactor catalític [m]. La capacitat calorífica c_p , d'una mescla de gasos és igual a la suma ponderada de les c_p de cada gas, com es pot veure a l'equació (Eq. 6.22):

$$c_p = \frac{\sum_{i=1}^N N_i c_{p_i}}{\sum_{i=1}^N N_i}, \quad i = 1, 2, \dots, 7 \quad (\text{Eq. 6.22})$$

on N_i representa el número de mols de cada gas i c_{p_i} representa la capacitat calorífica de cada gas. Es tenen en compte tots els gasos, és a dir, la part inèrta composta per els gasos que no intervenen en la reacció a més a més dels gasos reactius i dels productes. El càlcul del pes molecular total es realitza a partir de la següent expressió (Eq. 6.23):

$$PM_{Total} = \sum_{i=1}^N PM_i \cdot y_i, \quad i = 1, 2, \dots, 7 \quad (\text{Eq. 6.23})$$

on PM_i és el pes molecular $[\frac{\text{Kg}}{\text{mol}}]$ i y_i [adim] és la fracció molar de cada component i-èssim, éssent la unitat la que s'utilitza per expressar la concentració del gas que indica la proporció en que es troben els mols de cada component respecte els mols totals de la corrent de gas, com es descriu a l'equació (Eq. 6.24):

$$y_i = \frac{N_i}{N_t} \leq 1 \quad (\text{Eq. 6.24})$$



6.3 Balanç de Massa de la Membrana de Separació

L'escenari de separació per obtenir l'hidrogen pur és la membrana de separació. Aquesta actua com a filtre per a separar-lo de la resta dels gasos de sortida a través d'una membrana metàl·lica de Pd-Ag (*paladi-plata*). El mecanisme de transferència de massa [20] es representa per les següents equacions, (Eq. 6.25) i (Eq. 6.26):

$$F_{H_2} = \frac{P_e}{\delta} S (\sqrt{P_{H_2,r}} - \sqrt{P_{H_2,s}}) \quad (\text{Eq. 6.25})$$

$$\text{on } P_e = P_{e,0} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 6.26})$$

on δ és el gruix de la membrana de metall, P_e és la permeabilitat del gas i $P_{e,0}$ el factor pre-exponencial, ambdós en $[\frac{\text{mol}}{\text{min} \cdot \text{Pa}^{1/2} \cdot \text{m}}]$, R és la constant dels gasos ideals $[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}]$, T la temperatura [K], $P_{H_2,r}$ la pressió de l'hidrogen a la part de retenció de la membrana i $P_{H_2,s}$ la pressió en la part sobrant, ambdós en [Pa], E_a és l'energia d'activació $[\frac{\text{J}}{\text{mol}}]$, S la superfície de la membrana $[\text{m}^2]$ i F_{H_2} és el flux d'hidrogen que creua la membrana $[\frac{\text{mol}}{\text{min}}]$. Aleshores, el balanç de massa a la membrana de separació es basa en un model dinàmic, on la variació de la concentració de cada component amb el temps és igual a la pròpia disminució de la variació molar diferencial en l'espai axial menys, en el cas de l'hidrogen, el seu flux molar cap a la part externa, tal i com es demostra a l'equació (Eq. 6.27) amb condició inicial i de contorn segons les equacions (Eq. 6.28) i (Eq. 6.29) respectivament:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial(vC_i)}{\partial z} = \begin{cases} -F_{H_2} & \text{si } i = H_2 \\ 0 & \text{si } i \neq H_2 \end{cases}, \quad i = 1, 2, \dots, 7 \quad (\text{Eq. 6.27})$$

$$\text{Condició Inicial: } C_i(0, z) = C_{i,0}(z) \quad z \in [0, L], \quad i = 1, \dots, 7 \quad (\text{Eq. 6.28})$$

$$\text{Condició de Contorn: } C_i(t, 0) = C_{i,in}(t) \quad \forall t > 0 \quad (\text{Eq. 6.29})$$

6.4 Balanç d'Energia de la Membrana de Separació

Aplicant la mateixa metodologia que amb el reactor catalític, per a complementar el model matemàtic de balanç de massa de la membrana de separació, s'afegeix el balanç d'energia. Aquest balanç permet tenir en compte la variació de temperatura al llarg de l'eix axial z , tal i com es demostra a l'equació (Eq. 6.30) amb condició inicial i de contorn segons les equacions (Eq. 6.31) i (Eq. 6.32) respectivament:

$$\rho_g c_{p_g} v \frac{\partial T}{\partial z} + [\rho_g c_{p_{gs}} + \rho_s c_{p_s}] \frac{\partial T}{\partial t} = Ua(T_f - T) \quad (\text{Eq. 6.30})$$

$$\text{Condició inicial: } T(0, z) = T_0(z) \quad \text{on } z \in [0, L], \quad (\text{Eq. 6.31})$$

$$\text{Condició de contorn: } T(t, 0) = T_{in}(t) \quad \forall t > 0 \quad (\text{Eq. 6.32})$$

6.5 Anàlisi de Resultats de la Discretització del Model

Per un motiu de simplicitat de les posteriors implementacions de control d'aquest treball, la solució numèrica de les equacions diferencials parcials ha estat realitzada per la transformació de les equacions en derivades parcials a un sistema d'EDOs (*Equacions Diferencials Ordinàries*) per discretització de l'espai derivat, tal i com representa la discretització de la concentració a l'equació (Eq. 6.33), la discretització de la velocitat lineal dels gasos a l'equació (Eq. 6.34) i la discretització de la temperatura a l'equació (Eq. 6.35). Les diferències finites cap enrere (*Backward Euler*) de primer ordre han estat seleccionades, amb 20 punts de discretització per a l'etapa de reformat en el reactor catalític i 20 punts de discretització per a la membrana de separació.

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{C(z) - C(z-1)}{\Delta z} \quad (\text{Eq. 6.33})$$

$$\frac{\partial v}{\partial z} = \frac{v(z) - v(z-1)}{\Delta z} \quad (\text{Eq. 6.34})$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{T(z) - T(z-1)}{\Delta z} \quad (\text{Eq. 6.35})$$



En la simulació del model basat en el balanç de massa de l'ESR, cada variable té 20 discretitzacions i el número total d'estats és 7×20 (7 concentracions), és a dir, l'ordre total del sistema és 140. Aquestes 140 EDOs resultants es resolen mitjançant un algorisme implementat en MATLAB® i SIMULINK® amb el solucionador ODE15s (*stiff/NDF*), que es pot trobar a l'Annex: Codi font considerant la derivada de la temperatura igual a zero.

En canvi, en la simulació del model basat en el balanç de massa i energia del reactor catalític de l'ESR, cada variable té 20 discretitzacions i el número total d'estats és 8×20 (7 concentracions més temperatura), és a dir, l'ordre total del sistema és 160. Aquestes 160 equacions diferencials resultants es resolen mitjançant el mateix algorisme però considerant el terme de la derivada de la temperatura.

Pel que fa a la membrana de separació, el seu algorisme es pot trobar a l'Annex: Codi font i la metodologia de simulació és equivalent a la del reactor catalític, per tant, el sistema global de l'ESR, posseeix un ordre total igual a 320.

6.5.1 Balanç de massa del reactor catalític en estat estacionari

Els resultats obtinguts, per a dos casos d'ús, es mostren a la Taula 6.1, on els fluxos d'etanol ($F_{C_2H_5OH}$) i aigua (F_{H_2O}) són els fluxos molars d'entrada al reformador catalític [$\frac{\text{mol}}{\text{min}}$], a una temperatura d'entrada T [°C] i a una pressió P [bar] d'entrada. Els fluxos d'hidrogen (F_{H_2}), diòxid de carboni (F_{CO_2}), metà (F_{CH_4}) i òxid de carboni (F_{CO}) són els valors a la sortida del reactor catalític expressats també en [$\frac{\text{mol}}{\text{min}}$].

$F_{C_2H_5OH}$ [$\frac{\text{mol}}{\text{min}}$]	F_{H_2O} [$\frac{\text{mol}}{\text{min}}$]	T [°C]	P [bar]	F_{H_2} [$\frac{\text{mol}}{\text{min}}$]	F_{CO_2} [$\frac{\text{mol}}{\text{min}}$]	F_{CH_4} [$\frac{\text{mol}}{\text{min}}$]	F_{CO} [$\frac{\text{mol}}{\text{min}}$]
1.8e-3	1.8e-2	540	4	0,006911	0,001874	0,000122	0,000705
2.07e-3	9.94e-3	600	10	0,007209	0,001672	0,000143	0,001168

Taula 6.1: Resultats Model Balanç de massa

La Figura 6.1, que es mostra a continuació, representa els perfils dels resultats numèrics en estat estacionari del flux molar de cada component en funció de les discretitzacions al llarg de l'espai axial z , per al segon cas d'ús de la Taula 6.1.

Com es pot veure, l'etanol (C_2H_5OH) es transforma totalment en altres components químics (Eq. 5.2 i Eq. 5.3), ja que és el component reactant introduït a l'inici del reactor, juntament amb l'aigua. L'acetaldehid (CH_3CHO) primerament creix degut a l'equació (Eq. 5.2) però després decreix fins a exhaurir-se com indica l'equació (Eq. 5.6). Els quatre components de sortida: hidrogen (H_2), diòxid de carboni (CO_2), metà (CH_4) i òxid de carboni (CO), sempre creixen fins que finalitzen les reaccions.

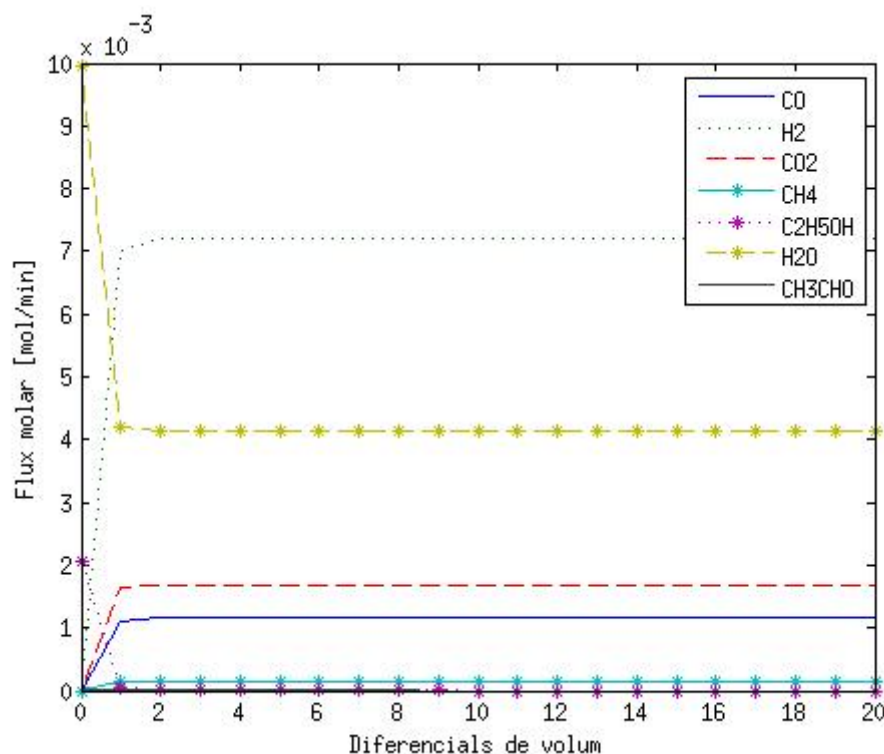


Figura 6.1: Fluxos Molars

6.5.2 Balanç de massa i energia del reactor catalític en estat estacionari

Les variables d'entrada i de sortida a evaluar són les mateixes que a la Taula 6.1. Els resultats obtinguts, per a dos casos d'ús, es mostren a la Taula 6.2.

$F_{C_2H_5OH}$ [$\frac{\text{mol}}{\text{min}}$]	F_{H_2O} [$\frac{\text{mol}}{\text{min}}$]	T [°C]	P [bar]	F_{H_2} [$\frac{\text{mol}}{\text{min}}$]	F_{CO_2} [$\frac{\text{mol}}{\text{min}}$]	F_{CH_4} [$\frac{\text{mol}}{\text{min}}$]	F_{CO} [$\frac{\text{mol}}{\text{min}}$]
1.8e-3	1.8e-2	540	4	0,006714	0,001816	0,000111	0,000687
2.07e-3	9.94e-3	600	10	0,007019	0,001622	0,000128	0,001141

Taula 6.2: Resultats Model Balanç massa i Energia

La figures que es mostren a continuació, a partir del segon cas d'ús de la Taula 6.2, representen els perfils dels resultats numèrics en estat estacionari del flux molar de cada component a la Figura 6.2 i del perfil de temperatura a la Figura 6.3. Ambdós en funció de les discretitzacions al llarg de l'espai axial z , contemplant el balanç de massa juntament amb el d'energia. L'explicació de la Figura 6.2 segueix les mateixes pautes que la Figura 6.1. Pel que fa al perfil de temperatura al llarg del reactor catalític amb un valor del coeficient de transferència de calor de l'acer inoxidable, U igual a $25 \frac{\text{J}}{\text{m}^2\text{sK}}$, s'aprecia que durant els primers diferencials de volum, on es duen a terme les transformacions dels components químics, la temperatura decreix ja que es duu a terme una reacció global de caràcter endotèrmic.



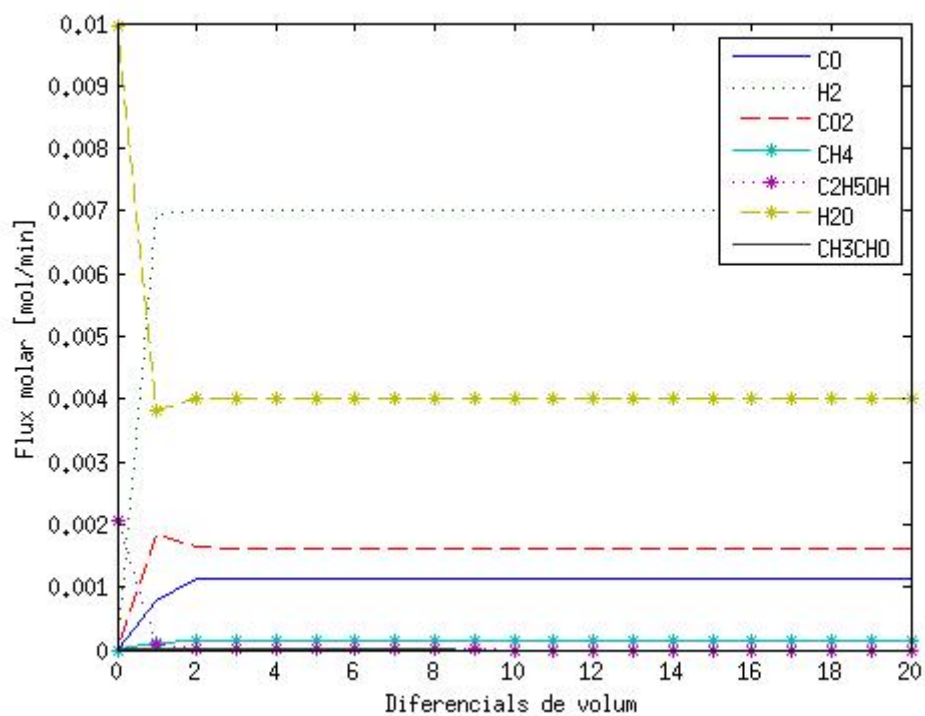


Figura 6.2: Fluxos Molars

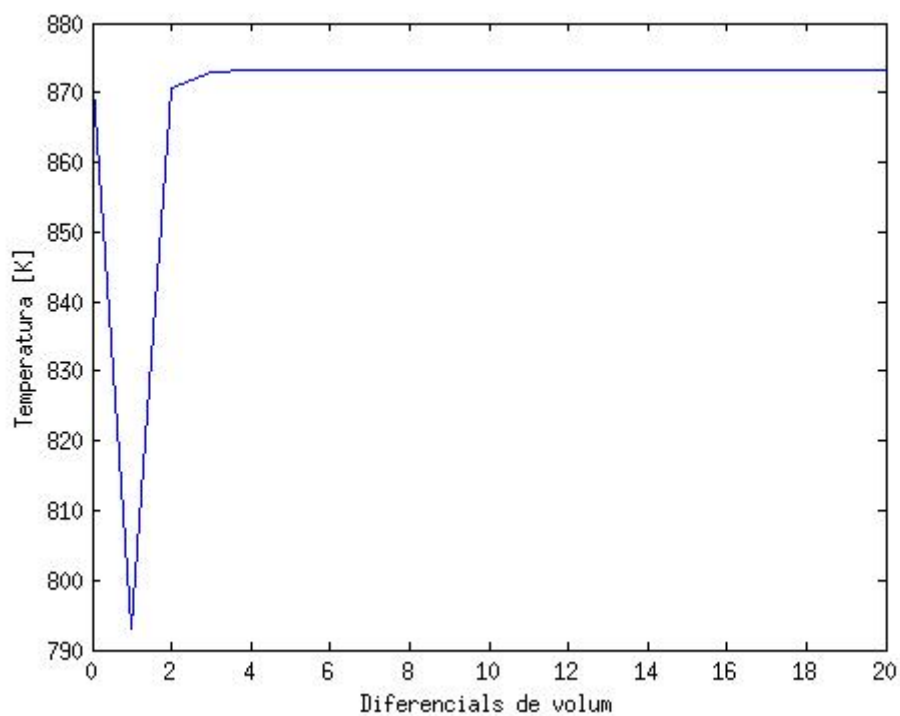


Figura 6.3: Temperatura

Observant les Taules 6.1 i 6.2 i les respectives Figures 6.2 i 6.3 es poden apreciar petites variacions entre els resultats del model realitzat únicament amb balanç de massa i el model que inclou balanç de massa i energia. Aquests petits canvis, per als dos casos d'ús, permeten arribar a la conclusió que es podria considerar un model isotèrmic on la temperatura al llarg de z del reactor catalític fos igual a la temperatura dels gasos d'entrada [15]. Malgrat això, l'utilització del model d'energia juntament amb el de massa pot resultar interessant, ja que en el cas d'un intercanvi de calor entre el forn i el reactor diferent a l'actual, es podrien observar canvis significatius.

6.5.3 Estat estacionari a la membrana

Analitzant els resultats del model en aquest subsistema, normalment es troba que la temperatura d'entrada ja és igual a la temperatura final perquè, donat que al llarg de l'eix transversal de la membrana no es produeix cap reacció química, la temperatura per tots els diferencials de volum serà constant. Igualment, com en el cas anterior, és vàlid incloure el model energètic ja que ofereix un model matemàtic més acurat i, en el cas de què la temperatura no fos estable en el moment d'entrar a la membrana, es podria analitzar com actua la temperatura en aquesta fase, veient com s'equilibraria amb la temperatura del forn exterior.

Analitzant el model màssic s'observa el comportament de la variable a controlar del sistema, que és el flux volumètric $\left[\frac{\text{ml}}{\text{min}}\right]$ d'hidrogen pur. Els resultats de simulació per a unes pressions de 4 a 14 bar, 600 °C de temperatura i una entrada d'etanol-aigua de $[1.8\text{e-}3, 10.8\text{e-}3]$ i $[2.4\text{e-}3, 8.76\text{e-}3]$, estan representats a la Figura 6.4 i incrementen amb la pressió i l'augment d'entrada d'etanol al sistema:

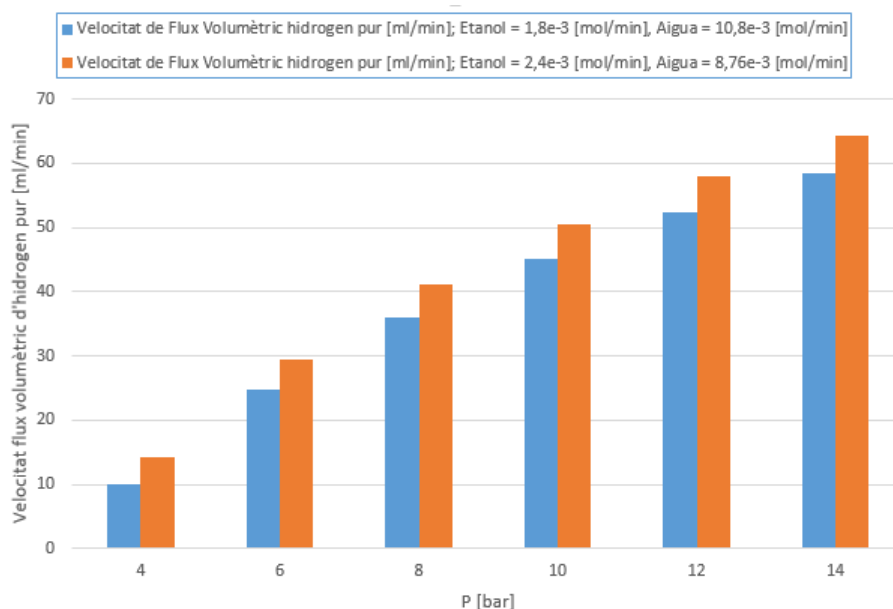


Figura 6.4: Velocitat flux volumètric d'hidrogen



6.5.4 Dinàmica del sistema

En aquest apartat es mostra la dinàmica dels fluxos de dos dels components químics, l'òxid de carboni i l'hidrogen, a partir d'un estat estacionari, aplicant un esglaó d'un augment i una reducció del 20 per cent en l'entrada d'etanol i aigua respecte el seu valor inicial quan el temps és igual a 30 minuts, com es pot veure a la Figura 6.5:

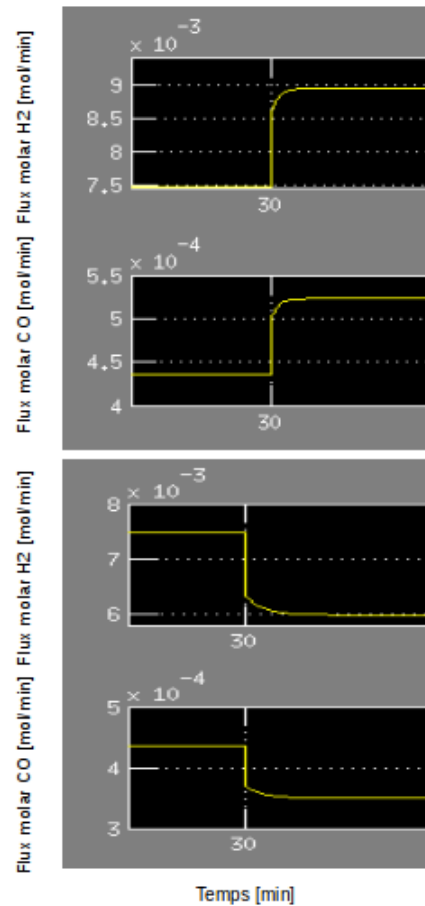


Figura 6.5: Dinàmica del sistema

Es pot veure com el sistema reacciona just en el moment d'aplicar una entrada de tipus esglaó, obtenint l'augment i la reducció de la quantitat desitjada de qualsevol component químic, ja sigui òxid de carboni, hidrogen o qualsevol altre component químic.

6.5.5 Punt d'operació

Un cop analitzats els resultats del model i comparant-los amb els valors experimentals de l'INTE, és necessari obtenir un punt d'operació per a poder obtenir rangs de P [bar] i T [°C] en els quals, s'obtingui els millors ratis entre l'obtenció dels màxims valors d'hidrogen pur a la sortida del sistema i el mínim cost possible per aconseguir-lo, és a dir, evaluant la funció de l'equació (Eq. 6.36):

$$[max] \text{ RATI} = \frac{\text{quantitat } H_2}{\text{cost } H_2} \quad (\text{Eq. 6.36})$$

Per a maximitzar dita funció, primerament s'evalua el denominador, a partir de l'estudi de la minimització del cost de la producció de l'hidrogen, tal i com es pot veure a l'equació (Eq. 6.37):

$$\begin{aligned} [min] \text{ COST} = & \text{cost etanol}(\text{Flux etanol entrada}) + \\ & \text{cost aigua}(\text{Flux aigua entrada}) + \\ & \text{cost energia}(\text{Energia entrada}) \end{aligned} \quad (\text{Eq. 6.37})$$

Per evaluar la minimització del cost es comparen els tres costos del sistema; el cost de l'etanol, el de l'aigua i el cost de l'energia utilitzada pel sistema. Segons la tarifa regulada pel govern, el preu del kWh és de 0,124107 euros. El cost de l'energia es desglosa en la suma del cost de vaporitzar l'aigua i portar-la a la temperatura del forn. Aquesta cost de l'energia és igual a l'equació (Eq. 6.38):

$$\begin{aligned} \text{cost energia} = & (\text{massa aigua a escalfar}) \cdot [4180(373 - 298)] + \\ & (\text{massa aigua a escalfar}) \cdot [2260000 + 2020(T_f - 373)] + \\ & (\text{massa etanol a escalfar}) \cdot [2513(T_f - T_{\text{etanol}})] \end{aligned} \quad (\text{Eq. 6.38})$$

Per l'aigua, el primer terme de la suma és la calor específica $[\frac{\text{J}}{\text{KgK}}]$ per la diferència d'elevat la temperatura ambient de l'aigua al punt d'ebullició; el segon terme del sumatori és la calor de vaporització $[\frac{\text{J}}{\text{Kg}}]$ i el tercer terme és la calor específica del vapor d'aigua $[\frac{\text{J}}{\text{KgK}}]$ multiplicat per la diferència de temperatures. Per l'etanol succeix el mateix però només es té en consideració el terme de la calor específica $[\frac{\text{J}}{\text{KgK}}]$. Segons les dades experimentals de l'INTE, el flux màxim d'aigua utilitzat és de $10.8 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{min}}$, i el preu de l'aigua està al voltant de $2.453 \frac{\text{euros}}{\text{m}^3}$, per tant, el preu per minut d'aigua és de $4.77 \times 10^{-7} \frac{\text{euros}}{\text{min}}$. El flux màxim d'etanol utilitzat és de $2.43 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{min}}$, i el preu de l'etanol és de 6.6 dòlars per litre, tenint en compte que la divisa dòlars-euro és de 0.799 euros per dòlar, el preu per minut de l'etanol ascendeix a $7.48 \times 10^{-4} \frac{\text{euros}}{\text{min}}$.

El preu de l'aigua en front el de l'energia i l'etanol és despreciable. Per tant, per evaluar el cost euros/min total, s'ha de mirar la temperatura d'entrada, és a dir, la temperatura a la qual s'hauran d'escalfar els gasos i el flux d'etanol d'entrada al sistema. Tot això tenint en compte que, alhora, es vol maximitzar l'hidrogen produït.



Si s'evaluen detalladament les dades experimentals de l'INTE i les hipòtesis anteriorment esmentades, es pot analitzar que a altes temperatures, pressions i fluxos d'entrada alts, s'aconsegueixen els millors ratis de producció en vers el cost de l'hidrogen. Ja que si es preten estalviar amb l'energia d'escalfar el sistema, mai es podran aconseguir bons ratis de producció d'hidrogen en front del cost. Un bon punt d'operació seria a una temperatura de 600 °C a una pressió de 10 bar i un flux d'entrada d'etanol de $2.07 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{min}}$.

7. Disseny Controlador

7.1 Plantejament del problema

Actualment, els sistemes de control en els sectors industrials han de satisfer criteris econòmics associats amb el manteniment de les variables del procés en els seus punts d'ajust (*set points*), minimitzant dinàmicament una funció de cost d'operació, criteris de seguretat, medioambientals i de qualitat en la producció. També han de satisfer certes especificacions subjectes a una demanda normalment variable i a unes restriccions físiques, químiques i/o operacionals del sistema.

És per aquest motiu que, l'objectiu principal de tot sistema de control consisteix en actuar sobre les variables manipulades de forma que puguin satisfer múltiples i canviants criteris de funcionament (econòmics, de seguretat, medioambientals i/o de qualitat) en presència de canvis en les característiques del procés.

En el cas de l'ESR, el problema resideix en controlar la quantitat desitjada d'hidrogen a la sortida d'aquest, amb el mínim cost possible, és a dir, introduint la mínima quantitat possible de materia primera, etanol, al sistema d'una forma òptima.

Donat el sistema dinàmic no lineal de l'ESR descrit per: $x(k+1) = f(x(k), u(k))$ $u(k) | \forall x(k)(p) \in \Omega \quad x(k) \rightarrow p \quad N \rightarrow \infty$; on $x(k+1)$ és el pas següent en el temps dels estats, $x(k)$ són els estats i $u(k)$ són les entrades del sistema a l'instant k , N el nombre de passos en un horitzó de temps i un punt p . El problema de control es basa en trobar una llei òptima de control $u^*(k)$ tal que a partir de qualsevol estat inicial en una regió Ω , l'estat $x(k)$ tendeixi al punt p quan $N \rightarrow \infty$, en un horitzó de temps de N passos, complint amb les restriccions del sistema i del model a cada pas, per assolir l'objectiu òptim $\min \sum_{j=0}^{N-1} L(y(k) - r(k+j), u(k))$ de control, és a dir, el mínim error entre la quantitat desitjada d'hidrogen $y(k) = g(x(k), u(k))$ i la consigna a cada interval de temps $r(k+j)$, tenint en compte el pes del cost de l'etanol a minimitzar.

La tècnica del control predictiu constitueix una poderosa eina per afrontar els reptes anteriorment esmentats. El control predictiu és una de les àrees de control amb més èxit a la indústria, degut a què les restriccions en les senyals de control són fàcils d'incorporar a l'algorisme de control, és una tècnica de control, en alguns casos, més poderosa que els *PID* (inclús per els llaços de control senzills i sense restriccions), poseeix intrínsicament compensació en el retard i la seva posterior sintonització resulta en l'òptim de la solució.

7.2 Formulació del control predictiu

Per a la formulació d'un controlador predictiu no lineal basat en model (NMPC), són necessaris la definició i obtenció de diversos elements [21]. Un model de predicció, basat en el model no-lineal obtingut a partir de les equacions matemàtiques del balanç de massa i energia presentades en el tema 6. Model Matemàtic, que estarà endinsat en



l'horitzó de predicció. Es necessiten definir també unes restriccions, ja siguin provinents de les limitacions físico-químiques del sistema o per necessitats operacionals. Finalment, per dissenyar el controlador predictiu és necessari definir una funció objectiu que agrupa convenientment al conjunt d'objectius de control imposats al sistema.

Els NMPC són controladors en que les actuacions respondran a l'optimització d'uns criteris. Els criteris a optimitzar, o funcions de cost, estan relacionades amb el comportament futur del sistema, que es prediu gràcies a un model dinàmic del mateix, denominat model de predicció. L'interval de temps futur que es considera en l'optimització es denomina horitzó de predicció.

Donat que el comportament futur del sistema depèn de les actuacions que s'apliquen al llarg de l'horitzó predictiu, són aquestes variables de decisió respecte a les que s'optimitza el criteri. L'aplicació d'aquestes actuacions sobre el sistema condueixen a un control enllaç obert. La possible discrepància entre el comportament predit i el comportament real del sistema, crea la necessitat d'imposar realimentació. Aquesta discrepància es redueix gràcies al sistema d'horitzó lliscant, que consisteix en aplicar les actuacions obtingudes durant un període de temps, mesurar els estats del sistema i resoldre un nou problema d'optimització. D'aquesta manera, l'horitzó de predicció va lliscant al llarg del temps, com es pot veure a la Figura 7.1:

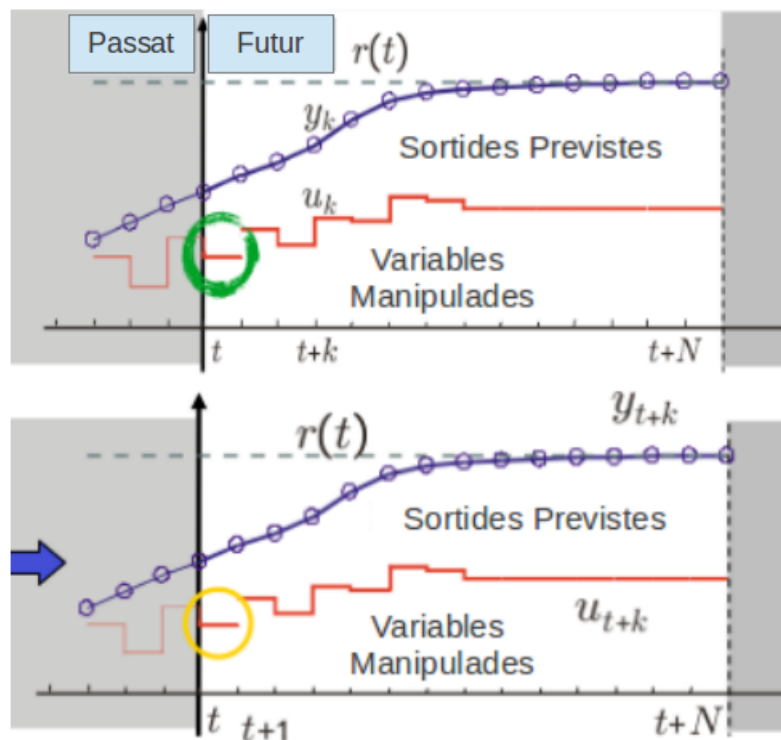


Figura 7.1: Estratègia del control predictiu

El model de predicció pot ser lineal o no lineal, en temps continu o en temps discret, en variables d'estat, etc. Es considerarà un model discret, no lineal i en variables d'estat, per tant el model de predicció adopta la següent forma segons les equacions (Eq. 7.1) i (Eq. 7.2):

$$x(k+1) = f(x(k), u(k)) \quad (\text{Eq. 7.1})$$

$$y(k) = g(x(k), u(k)) \quad (\text{Eq. 7.2})$$

on $x(k) \in \mathbb{R}^l$ fa referència a les variables d'estat (les concentracions molars de cada component químic), $u(k) \in \mathbb{R}^m$ a les actuacions sobre el sistema (el flux molar d'etanol i aigua) i $y(k) \in \mathbb{R}^n$ a les sortides del sistema en l'instant k (la velocitat de flux volumètric d'hidrogen). En el model predictiu, es denota $x(k+j|k)$ a l'estat del sistema predit en l'instant $k+j$ a partir de l'estat conegut a l'instant k , per tant s'arriba a l'equació (Eq. 7.3):

$$x(k+j+1|k) = f(x(k+j|k), u(k+j|k)) \quad (\text{Eq. 7.3})$$

En aquest context, es denomina estat terminal a l'estat predit al final de l'horitzó de predicció, és a dir $x(k+N|k)$. En el cas que el sistema presenti incertesses, aquestes poden aparèixer en el model de predicció. En conseqüència, es considera el seu efecte en la predicció del comportament futur del sistema, depenent aquest del valor futur de les incertesses que es considerin. A aquesta seqüència d'incertesses futures se les anomena realització de les incertesses. La funció de cost o funció objectiu indica el criteri a optimitzar. És una funció definida positiva que expressa el cost associat a una determinada evolució del sistema al llarg de l'horitzó de predicció N . Aquesta funció sol tenir la forma de l'equació (Eq. 7.4):

$$J_N(x(k), u_F(k)) = \sum_{j=0}^{N-1} L(x(k+j|k), u(k+j|k)) + V(x(k+N|k)) \quad (\text{Eq. 7.4})$$

on L és la funció de cost d'etapa i V la funció de cost terminal, aquestes dues funcions són definides positives. Donat que el cost considera el comportament del sistema fins a un horitzó N , aquest depèn de l'estat actual del sistema $x(k)$ i de la seqüència de N actuacions que s'apliquen durant l'horitzó de predicció $u_F(k)$, sent aquest descrit per l'equació (Eq. 7.5):

$$u_F(k) = \{u(k|k), u(k+1|k), \dots, u(k+N-1|k)\} \quad (\text{Eq. 7.5})$$

Les restriccions del control predictiu indiquen els límits dintre dels quals pot evolucionar el sistema. L'evolució de les senyals d'un sistema no han d'excedir determinades restriccions, ja sigui per motius físico-químics, per motius de seguretat o per motius econòmics. Aquestes restriccions es solen expressar com a conjunts X i U , generalment tancats i acotats, en els quals han d'estar continguts els estats del sistema i les actuacions



a cada instant, de forma que $x(k) \in X \forall k$ l'estat i $u_k \in U \forall k$ les accions de control. És habitual imposar una restricció sobre l'estat terminal del sistema denominat restricció terminal. Aquesta ve donada pel subconjunt $\Omega \subseteq X$, denominat conjunt o regió terminal. Així, la restricció té la forma $x(k+N|k) \in \Omega$. Tenint en compte tots aquests elements, el problema d'optimització associat al control predictiu que s'ha de resoldre a cada instant es mostra a través de l'equació (Eq. 7.6):

$$\min_{u_F(k)} J_N(x_k, u_F(k)) \quad (\text{Eq. 7.6})$$

Aquest problema d'optimització té com a variables de decisió les actuacions al llarg de l'horitzó de predicció i depèn de la forma paramètrica de l'estat del sistema. Una vegada obtinguda la solució, segons l'estratègia de l'horitzó lliscant, s'aplica l'actuació obtinguda a per l'instant òptim següent $u^*(k|k)$ i es tornarà a resoldre en el següent període de mostreig. Així la llei de control del NMPC serà com la indicada a l'equació (Eq. 7.7):

$$u(k) = K_{NMPC}(x(k)) = u^*(k|k) \quad (\text{Eq. 7.7})$$

Per a dur a terme aquesta estratègia, s'utilitza una estructura com la mostrada a la Figura 7.2. Es fa ús d'un model per predir les sortides futures del procés en base a les futures senyals de control proposades. Aquestes senyals són calculades per el predictor tenint en compte la funció de cost (on apareix el futur error de seguiment i el pes del cost de la variable manipulada) així com les restriccions. Per tant, el model del procés juga un paper decisiu en el controlador. El model escollit, ha de ser capaç de reproduir la dinàmica del procés per a poder predir correctament les futures sortides. L'optimitzador és una altre part fonamental de la estratègia, doncs proporciona les accions de control.

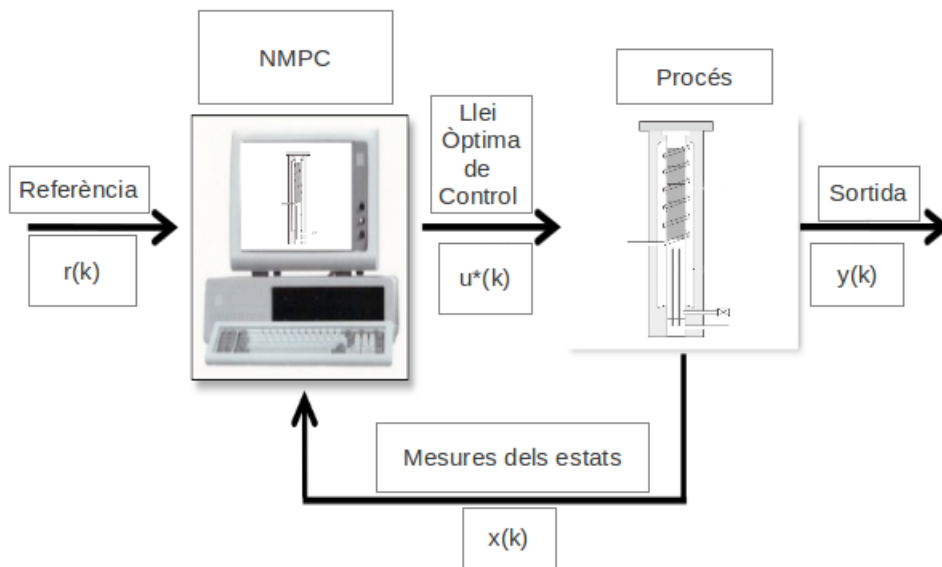


Figura 7.2: Estructura bàsica del control predictiu

7.3 Disseny controlador predictiu per l'ESR

7.3.1 Model Predictiu

En el cas d'estudi de l'ESR, el model predictiu que s'utilitza és el de les equacions (Eq. 7.1) i (Eq. 7.2) que fa referència al model matemàtic no lineal del balanç de massa i energia del tema 6. Model Matemàtic, on x_k són les concentracions dels elements químics i la temperatura com a estats del sistema, u_k són els fluxos d'etanol i aigua introduïts al sistema com a variables d'entrada i y_k és la variable de sortida a controlar, la velocitat de flux volumètric d'hidrogen.

Inicialment s'ha realitzat l'estudi del Model Predictiu amb una eina per a MATLAB[®] anomenada *ACADO Toolkit (Toolkit for Automatic Control and Dynamic Optimization)*[22], passant les equacions no lineals de balanç de massa i energia del sistema continu a discret a través del mètode de discretització d'Euler amb un pas d'integració h , on l'equació (Eq. 7.1) queda de la següent manera, tal i com indica l'equació (Eq. 7.8):

$$x_{k+1} = x_k + hf(x_k, u_k) \quad (\text{Eq. 7.8})$$

Degut a les rígides equacions no lineals del sistema (*stiff equations*), els resultats obtinguts del model de simulació discretitzat no s'apropen als resultats obtinguts amb les equacions en temps continu com es pot veure a la Figura 7.3, on es representa l'evolució de la concentració d'hidrogen, partint del mateix punt inicial fins a arribar l'estat estacionari.

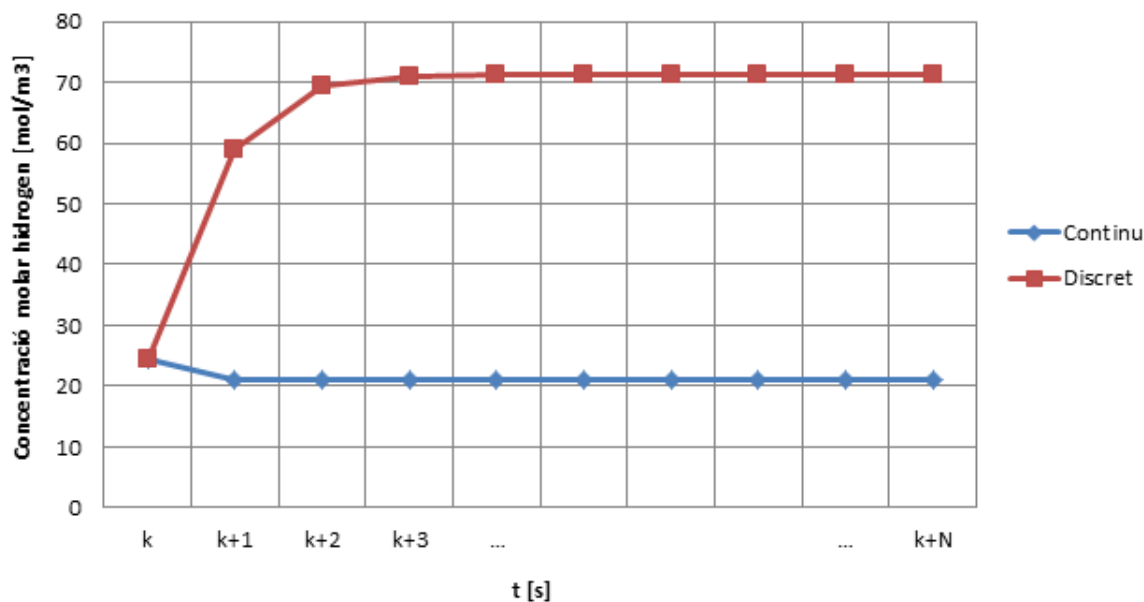


Figura 7.3: Resultats model de simulació: Discret vs Continu



Per tant, es realitza la discretització amb el mètode d'Euler implícit per a equacions rígides, com es pot veure a l'equació (Eq. 7.9):

$$x_{k+1} = x_k + hf(x_{k+1}, u_{k+1}) \quad (\text{Eq. 7.9})$$

La forta correlació de les equacions fa que també resulti no factible realitzar la discretització a través del mètode d'Euler implícit. Per a poder obtenir el model predictiu no lineal, finalment s'ha utilitzat la tècnica del mostreig de les dades del model en continu [23]. Aquest mètode permet realitzar l'evolució del sistema entre dos passos d'integració de manera contínua, però només recollint la informació de les dades necessàries en els mateixos instants que es recollirien en un model predictiu discret, com es pot veure a la Figura 7.4.

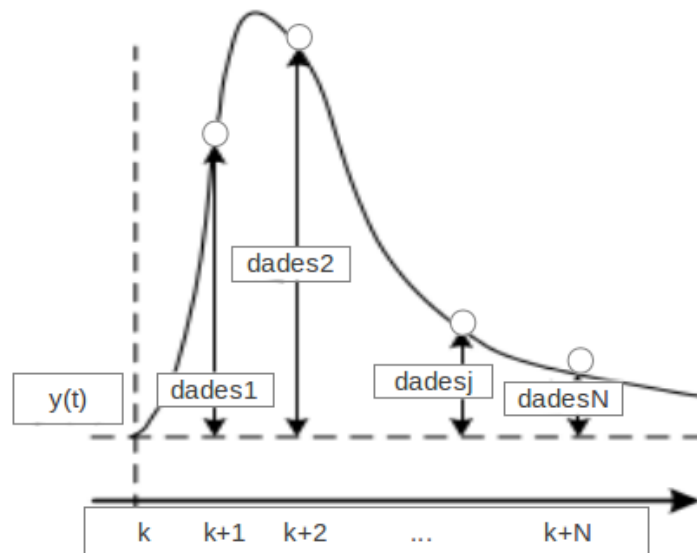


Figura 7.4: Mostreig de les dades en continu

7.3.2 Restriccions

El sistema està subjecte a limitacions físico-químiques i a necessitats operacionals de modelat, per tant s'han de definir unes restriccions que s'hauran de complir en tot moment per garantir el correcte funcionament de tot el sistema en llaç tancat. Aquestes són restriccions per als valors d'entrada u , per a la variable de sortida y i per els estats x , segons indiquen les equacions (Eq. 7.10), (Eq. 7.11) i (Eq. 7.12) respectivament:

$$u_{min} \leq u(k+j|k) \leq u_{max}, \quad j = 1, \dots, N, \quad (\text{Eq. 7.10})$$

$$y_{min} \leq y(k+j|k) \leq y_{max}, \quad j = 1, \dots, N, \quad (\text{Eq. 7.11})$$

$$x_{min} \leq x(k+j|k) \leq x_{max}, \quad j = 1, \dots, N \quad (\text{Eq. 7.12})$$

Segons les dades de l'INTE i per a poder comparar els valors obtinguts per simulació amb els experimentals, es realitza l'estudi físico-químic de les restriccions. La restricció dominant és la concentració per els valors d'entrada de fluxos d'etanol (u_1) i aigua (u_2) a entrar al sistema $[\frac{\text{mol}}{\text{min}}]$ segons les expressions (Eq. 7.13) i (Eq. 7.14):

$$0,0018 \leq u_1(k+j|k) \leq 0,0024 \quad (\text{Eq. 7.13})$$

$$0,00876 \leq u_2(k+j|k) \leq 0,0108 \quad (\text{Eq. 7.14})$$

A partir de la combinació de les entrades al sistema es poden conèixer les concentracions $[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}]$ màximes que pot arribar a produir el sistema de cada component químic, x , i el màxim flux volumètric d'hidrogen $[\frac{\text{ml}}{\text{min}}]$ que ofereix el sistema a la sortida, y . La restricció mínima per a aquestes estarà imposada per una restricció física, ja que els fluxos ni les concentracions poden ser negatives, tal i com es pot veure a les equacions (Eq. 7.15) i (Eq. 7.16):

$$0 \leq y(k+j|k) \leq 70,34 \quad (\text{Eq. 7.15})$$

$$0 \leq x(k+j|k) \leq x_{max} \quad (\text{Eq. 7.16})$$



7.3.3 Funció objectiu

Per el problema de control basat en l'estudi de l'ESR, es presenten dos objectius de control. Es pretén minimitzar els errors de sortida per a poder mantenir la quantitat d'hidrogen sota demanda, com es veu a l'equació (Eq. 7.17), i minimitzar el cost total de producció de l'hidrogen, segons s'expressa a l'equació (Eq. 7.18). A partir d'aquestes dues premises es pot dissenyar la funció objectiu J , representada a l'equació (Eq. 7.19):

$$j_1 = \| y(k+j|k) - r_y(k|k) \|_Q^2 \quad (\text{Eq. 7.17})$$

$$j_2 = \| f(u(k+j|k)) \|_R^2 \quad (\text{Eq. 7.18})$$

$$J(k) = \sum_{j=0}^{N-1} [j_1 + j_2] \quad (\text{Eq. 7.19})$$

on $y(k+j|k)$ és la variable controlada predita de sortida al temps donat k que fa relació al flux volumètric d'hidrogen a la sortida de tot el sistema, $r_y(k|k)$ és la consigna de referència al temps donat k , és a dir, la quantitat de flux volumètric d'hidrogen que es vol aconseguir a cada instant de temps a la sortida del sistema. Q_J ve donada per l'equació (Eq. 7.20) i R_J per l'equació (Eq. 7.21) i són els pesos assignats a cada objectiu de control normalitzats entre 0 i 1, q i r són els pesos en tant per un de l'importància de cada objectiu, éssent q el pes assignat a l'objectiu de seguiment del valor controlat predit envers a la referència desitjada, i r és el pes relacionat amb la minimització del cost de produir l'hidrogen que està directament lligat amb la quantitat d'etanol que s'introdueix al sistema i $f(u(k+j|k))$ és la funció de cost de l'equació (Eq. 7.22):

$$Q_J = \frac{q}{[y_{max} - y_{min}]^2} \quad (\text{Eq. 7.20})$$

$$R_J = \frac{r}{[u_{max} - u_{min}]^2} \quad (\text{Eq. 7.21})$$

$$f(u(k+j|k)) = u(k+j|k) - u_{min} \quad (\text{Eq. 7.22})$$

7.3.4 Problema d'optimització del NMPC

Combinant les equacions del model de predicció, les restriccions en les entrades i les sortides i les funcions objectiu dels tres subapartats anteriors, s'arriba a detallar el problema d'optimització del NMPC a resoldre en l'ESR a través de l'equació (Eq. 7.23) fins a l'equació (Eq. 7.29):

$$\min J(k) = \sum_{j=0}^{N-1} [\|y(k+j|k) - r_y(k|k)\|_Q^2 + \|f(u(k+j|k))\|_R^2] \quad (\text{Eq. 7.23})$$

subjecte a :

$$x_{k+1} = f(x_k, u_k), \quad (\text{Eq. 7.24})$$

$$y_k = g(x_k, u_k), \quad (\text{Eq. 7.25})$$

$$x(k|k) = \hat{x}(0|k), \quad (\text{Eq. 7.26})$$

$$u_{\min} \leq u(k+j|k) \leq u_{\max}, \quad (\text{Eq. 7.27})$$

$$y_{\min} \leq y(k+j|k) \leq y_{\max} \quad (\text{Eq. 7.28})$$

$$x_{\min} \leq x(k+j|k) \leq x_{\max} \quad (\text{Eq. 7.29})$$

on $\hat{x}(0|k)$ és el vector d'estats estimats, que serà el valor inicial per al NMPC. Aquest problema d'optimització ha estat resolt en un procesador INTEL® Core™ i5-2410M amb una CPU de 2.30 GHz x4 i una RAM de 3,9 GiB. Executat en un nucli Linux 3.2.0-29-generic-pae GNOME 3.4.2 mitjançant el software matemàtic MATLAB® [24], realitzant el disseny del NMPC, com es pot veure a l'Annex: Codi font amb el codi o bé, amb el diagrama seqüencial de l'algorisme del NMPC de la Figura 7.5:



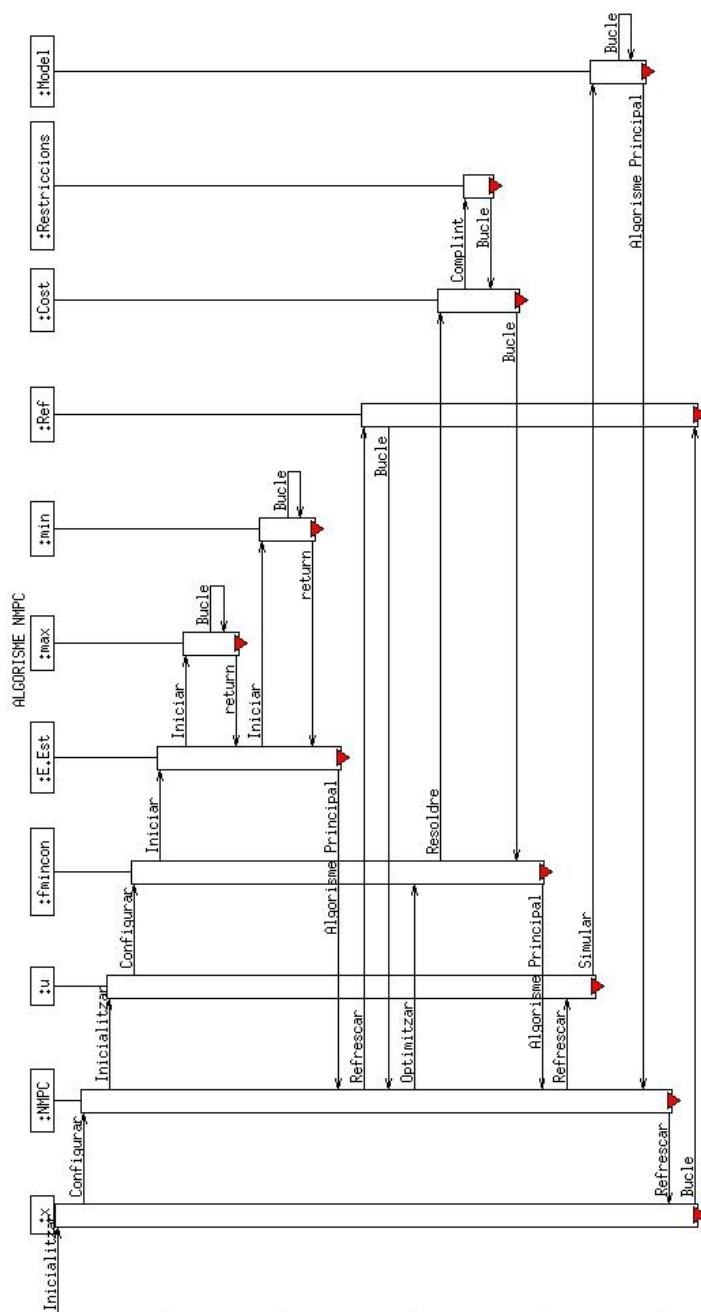


Figura 7.5: Diagrama seqüencial de l'algorisme del NMPC

8. Anàlisi de Resultats

Per a l'anàlisi de resultats de control s'evaluen dos casos: en el primer, els models de simulació i control són iguals. Per a demostrar la robustesa intrínseca del controlador, en el segon cas, els dos models són diferents, éssent la diferència entre ells el balanç energètic, que està inclòs en el model de simulació, mentre que el de control no ho contempla. Per a què el model de control no contempli el balanç energètic, s'igualava a zero el diferencial de temperatura de les equacions (Eq. 6.19) i (Eq. 6.30).

Per a cada un dels casos, s'analitza la funció de cost, considerant diverses penalitzacions en l'error de seguiment i en la minimització de la quantitat d'etanol d'entrada, per a poder minimitzar el cost de producció de l'hidrogen.

8.1 Indicadors clau de rendiment i Paràmetres de Control

S'utilitza un indicador clau de rendiment (KPI: *Key Performance Indicator*), el KPI de l'error de seguiment, el qual és representat per l'equació (Eq. 8.1):

$$KPI_{\Delta y_{H_2}} = \left(\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (y_{H_2}(k) - r_{H_2}(k))^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Eq. 8.1})$$

on $r_i(k)$ és la referència dels valors de sortida del flux volumètric d'hidrogen, $y_i(k)$ són els valors mesurats de sortida, H_2 l'hidrogen i N és el nombre total de mostres.

Utilitzant aquest indicador es poden veure els diferents paràmetres del NMPC, com són l'horitzó de predicció, l'indicador de rendiment del temps de càlcul (t_c) i el pas d'integració h , tot per un temps de simulació de 200s i un valor de $q = 1$ i $r = 0.5$, tal i com es pot veure a la Taula 8.1, i, en conseqüència, decidir els valors més adequats, tenint un compromís entre el temps de càlcul i un menor KPI.

$KPI_{\Delta y_{H_2}}$	H_p	KPI_{t_c} [s]	Pas d'integració h [s]
0,5728	3	612,16	0,65
0,5359	5	2716,05	0,3
0,5368	5	1777,44	0,5
0,5465	3	1760,07	0,2
0,5750	3	466,72	1

Taula 8.1: Indicadors clau de rendiment i Paràmetres de Control



Observant els valors de la Taula 8.1 es pot veure com augmentant el pas d'integració h s'obtenen uns valors de temps de càlcul inferiors, ja que els salts entre una mostra i la següent són més grans. El mateix succeeix amb l'horitzó de predicció; com més gran sigui aquest, més es triga en realitzar tot l'algorisme, ja que s'ha de realitzar el problema d'optimització tantes vegades com el el número de finestres lliscants existeixin.

El valor del $KPI_{\Delta y_{H_2}}$ disminuirà quan es redueixi el valor del pas d'integració i s'augmenti el valor de l'horitzó de predicció. Aquest és l'objectiu principal, però també es busca realitzar l'algorisme en temps real, per tant s'ha d'arribar a un compromís entre error i temps de càlcul. Finalment, els valors escollits per els següents apartats són els de la primera fila de la Taula 8.1, agafant com a H_p igual a 3 i com a pas d'integració h el valor de 0,65.

8.2 Model de simulació igual al model de control

Primerament s'ha utilitzat el punt d'operació de 4 bars de pressió i una temperatura de 813.15 K. En aquest apartat es realitza l'estudi amb el model de simulació igual al model de control, amb el paràmetre q de l'equació (Eq. 7.20) igual a 1, el qual fa referència a la penalització en l'error de seguiment i el paràmetre r de l'equació (Eq. 7.21) igual a 0, 0.2 i 0.5 respectivament, el qual fa referència a la minimització en la quantitat d'etanol d'entrada al sistema, per a poder així, minimitzar el cost de l'obtenció de l'hidrogen.

Com es pot observar a la Figura 8.1, amb els paràmetres $q = 1$ i $r = 0$, l'error de seguiment de la sortida de la velocitat volumètrica d'hidrogen és gairebé nul, es pot veure com el flux volumètric d'hidrogen a la sortida del sistema, la línia blava, segueix a la referència demandada en cada moment, la línia vermella. Gràcies a la realització d'un NMPC, es pot arribar a seguir qualsevol tipus de trajectòria ja sigui lineal, com a la Figura 8.1 on existeixen canvis bruscs en la demanda de l'hidrogen, com pot ser el pas de mínima demanda a màxima, arribant a abarcar tot l'espai de valors de la sortida a controlar o inclús es poden seguir perfils de demandes d'hidrogen no lineals, com a la Figura 8.2 que segueix el perfil d'una funció exponencial, arribant al punt de saturació, on segons els valors d'entrada de flux d'etanol i aigua màxims, el sistema ja no és capaç de fer el seguiment de la referència.

La Figura 8.3, té els paràmetres $q = 1$ i $r = 0.2$. Aquí es pot veure com ara existeix un augment en l'error de seguiment, ja que no s'està injectant tot l'etanol necessari per a poder seguir la referència marcada. Això és degut a què el paràmetre r passa de ser 0 a 0.2.

Finalment, la Figura 8.4, té els paràmetres $q = 1$ i $r = 0.5$. Aquí es pot veure com existeix un error en el seguiment més gran que en la Figura 8.3, degut a què el paràmetre r és més gran en aquest cas i per tant, es pot introduir menys etanol al sistema, per tant, quan més gran sigui r , l'entrada d'etanol al sistema es veu disminuïda per a poder reduir el cost de producció de l'hidrogen.

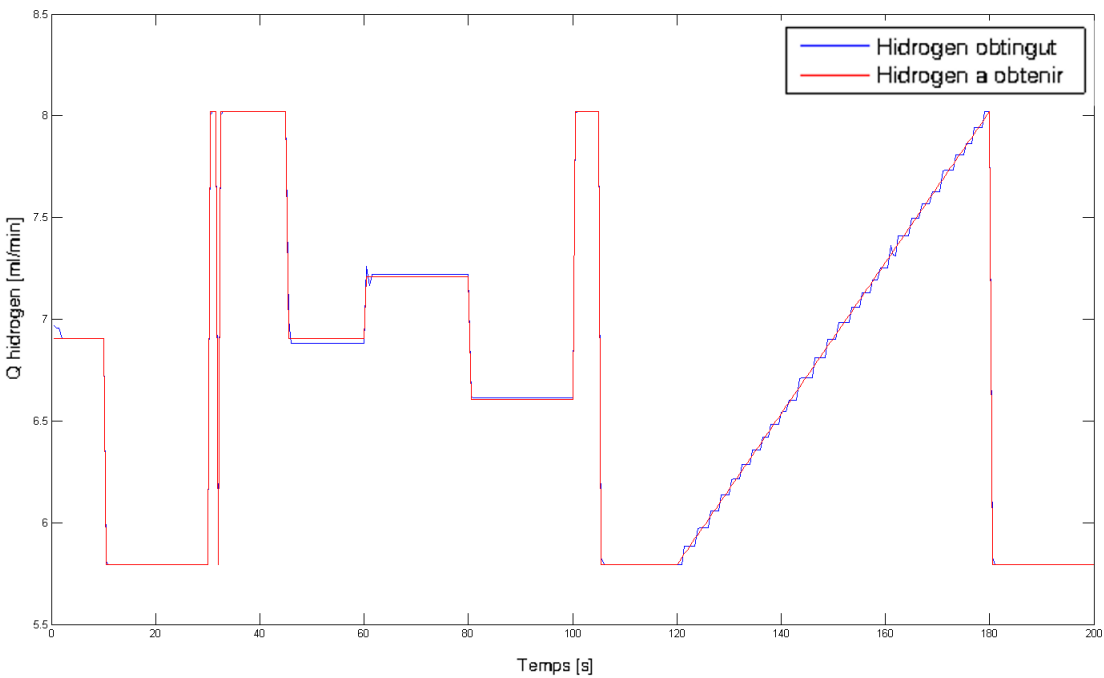


Figura 8.1: Control del seguiment de l'hidrogen

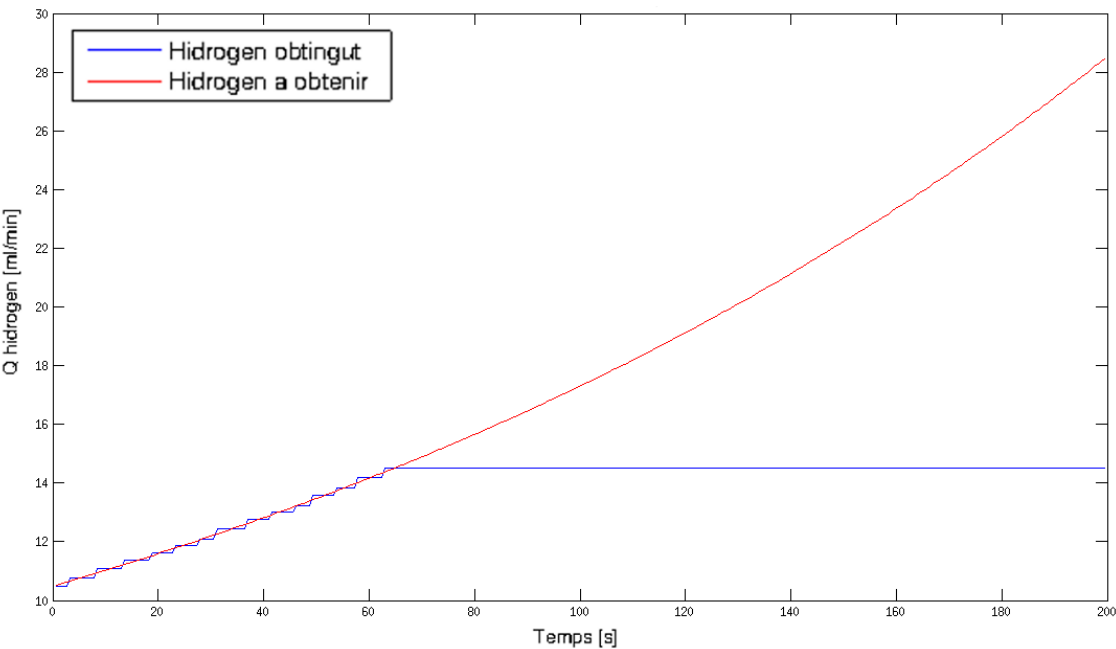


Figura 8.2: Control del seguiment de l'hidrogen



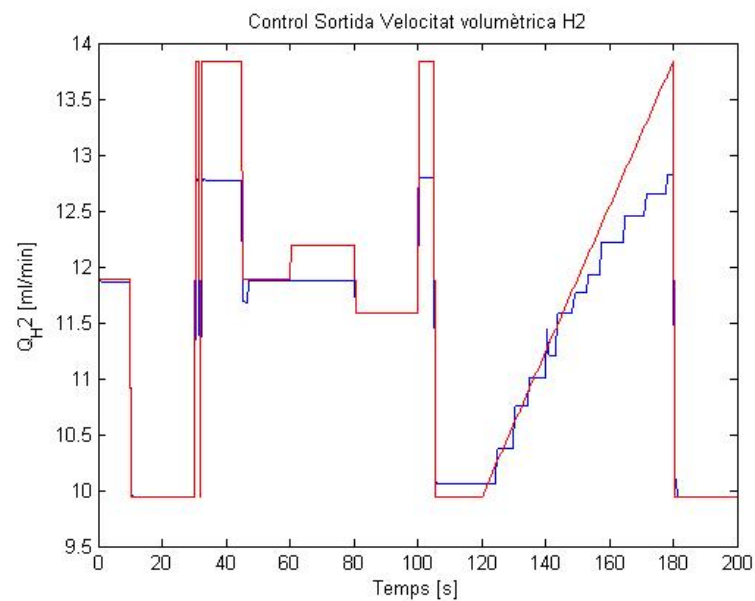


Figura 8.3: Penalització cost etanol de 0.2

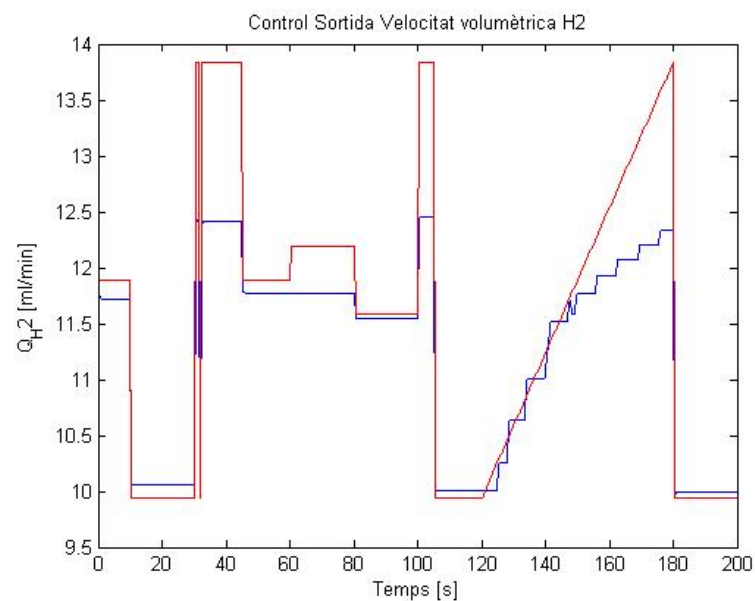


Figura 8.4: Penalització cost etanol de 0.5

8.3 Model de simulació diferent al model de control

Es realitza el mateix tipus d'estudi que a l'apartat anterior, però amb els models de simulació i control diferents, en un dels punts d'operació òptims de minimització del cost i maximització de la producció d'hidrogen, a una pressió de 10 bars i a una temperatura de 873.15 K, escollint un punt d'operació diferent que en el subapartat anterior, per a poder veure que el NMPC pot treballar a qualsevol punt d'operació.

Els resultats obtinguts es poden veure a les següents Figures 8.5 i 8.6 , observant que amb la inclusió d'aquest apartat, es pot demostrar que el sistema de control és robust, donat a què actua de manera similar a quan els models de simulació i control són iguals.

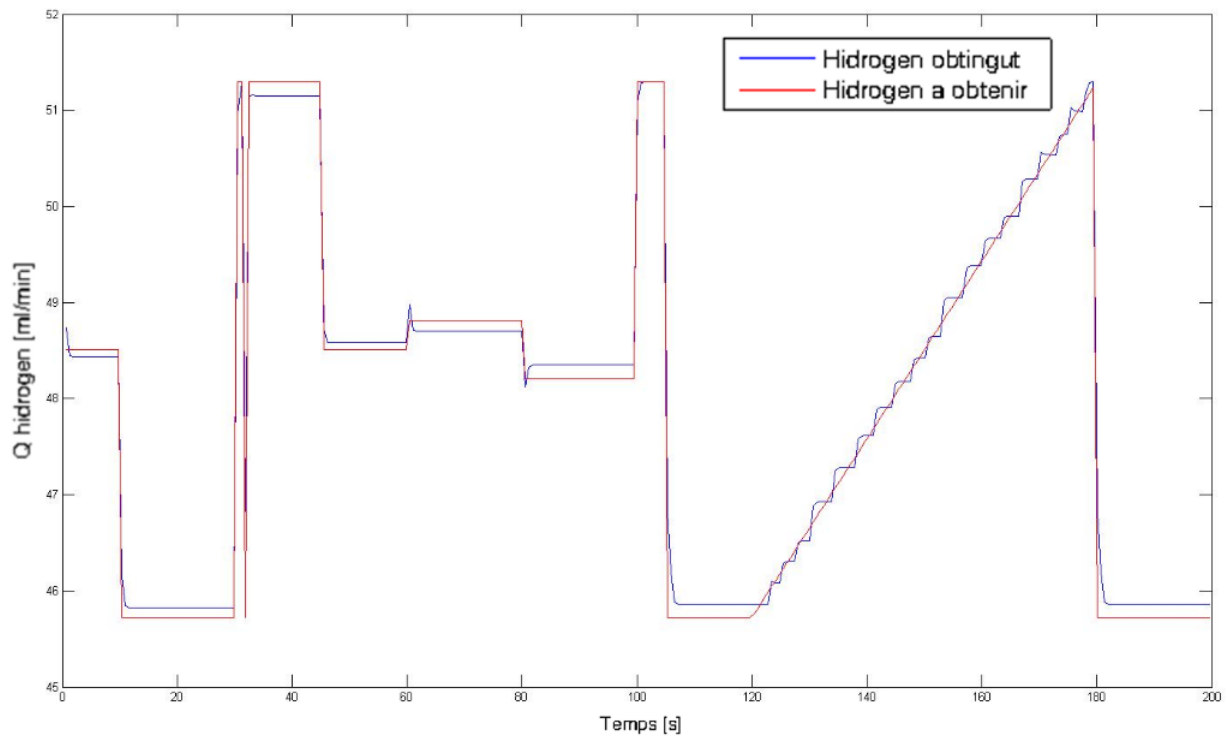
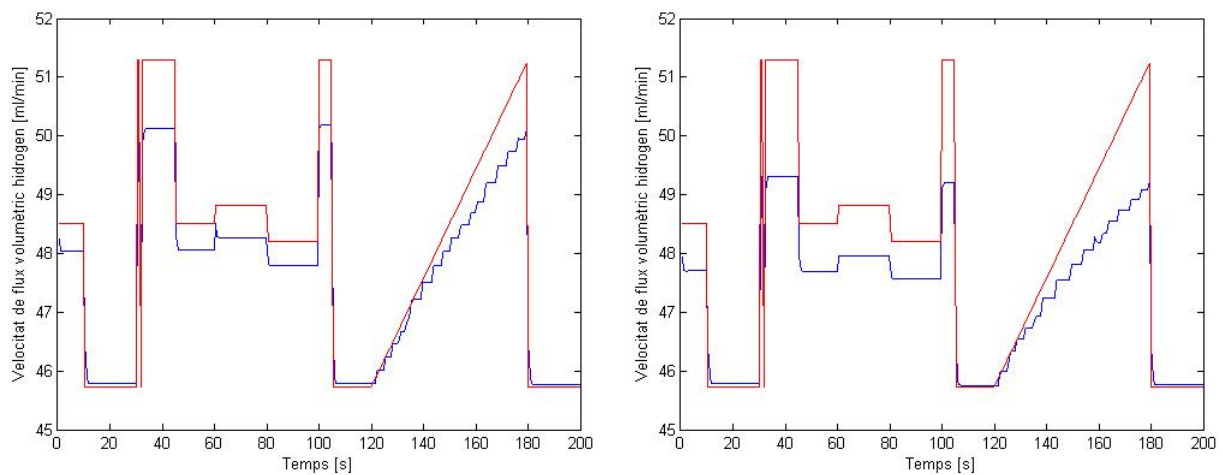


Figura 8.5: Control del seguiment de l'hidrogen



(a) Penalització cost etanol de 0.2

(b) Penalització cost etanol de 0.5

Figura 8.6: Control del seguiment de l'hidrogen



8.4 Anàlisi econòmic

A partir de les variables d'entrada al sistema, representades per les Figures 8.7 i 8.8 que indiquen el comportament dels fluxos molars d'entrada d'etanol i aigua al sistema respectivament, es pot calcular el cost real de produir hidrogen.

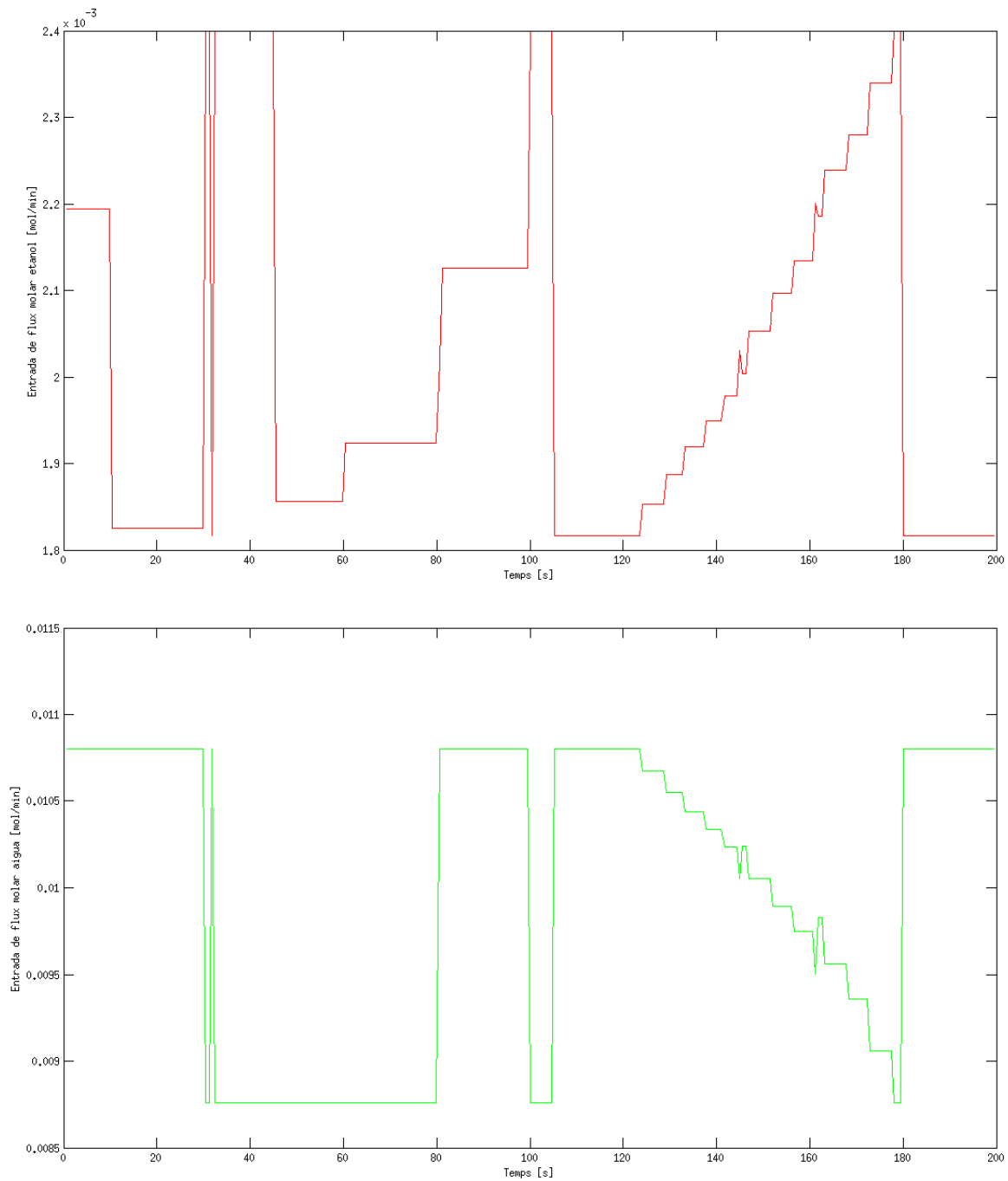


Figura 8.8: Flux molar d'aigua d'entrada al sistema

Per a poder realitzar l'anàlisi econòmic, s'ha de posar el focus en els paràmetres q i r amb l'ajut dels indicadors clau de referència de l'error de seguiment i del temps de càlcul; per a poder calcular l'etanol consumit, l'hidrogen produït i, finalment, extreure el cost total. En un dels punts d'operació òptims del sistema, pressió de 10 bars, una temperatura de 873.15 K, valors de $q = 1$ i $r = 0$ i en el cas de tenir els models de simulació i control diferents, es pot veure com les entrades de flux d'etanol i aigua al sistema, compleixen les restriccions esmentades al subapartat de restriccions del capítol set (7. Disseny Controlador), també són entrades estables que segueixen la demanda establerta i que per tant, es podrien utilitzar en un sistema físic real.

A partir de les variables d'entrada i de les deduccions del subapartat del punt òptim del capítol sis (6. Model Matemàtic), l'estudi econòmic es realitza a partir del cost de l'etanol. A la Taula 8.2 es poden veure els KPI de l'error de seguiment de la demanda d'hidrogen a la sortida del sistema, el de temps de càlcul (t_c), els paràmetres q i r , l'etanol consumit, el rati de vapor per carboni consumit (S/C), l'hidrogen produït i el cost de generar-lo. Totes les dades de la Taula 8.2 han estat obtingudes en el punt de treball següent: pressió de 10 bars, temperatura de 873.15 K, H_p igual a 3, pas d'integració h igual a 0.65 s i un temps de simulació de 200 s.

$KPI_{\Delta y_{H_2}}$	KPI_{t_c} [s]	q	r	Etanol [l]	S/C	H_2 [l]	Cost [€]
0.4000	518.5577	1	0	0.0954	2.2388	2.2354	0.5031
0.8062	545.4545	1	0.25	0.0724	2.3247	1.7420	0.3815
1.1248	551.2016	1	0.5	0.0794	2.3110	1.9223	0.4187
1.3226	615.2264	1	0.75	0.0842	2.4352	2.0740	0.4442
0.4067	476.0654	0.8	0	0.0825	2.1924	1.9141	0.4350
0.9097	567.7017	0.8	0.25	0.0741	2.2758	1.7896	0.3909

Taula 8.2: Anàlisi econòmic acumulat

A partir dels resultats de la Taula 8.2 s'ha d'arribar a diversos compromisos per a poder escollir un o diversos punts per a dissenyar el controlador, escollint els paràmetres q i r . Com es pot veure, el cost mínim es produeix a la segona fila, però, per exemple, es duplica el $KPI_{\Delta y_{H_2}}$ de la primera fila, éssent en aquesta on es produeix la màxima quantitat d'hidrogen. Per els paràmetres q i r igual a 0.8 i 0 respectivament, els dos KPIs són els millors i el cost de produir l'hidrogen també, però, en aquest cas, és un dels casos on es produeix menys hidrogen.

Per tant, alhora d'implementar el controlador en el món físic real, s'haurà d'establir una taula de prioritats per a establir quines propietats són més importants, quines han d'estar lligades per temes de rendiment i quina és la despesa màxima assumible. En el cas de la simulació, s'escolleixen els paràmetres q igual a 0.8 o 1, i r igual a 0, ja que es prioritza l'error de seguiment al cost de producció de l'hidrogen ja que no existeix despesa real.



9. Conclusions

S'ha contribuït en l'estudi de la modelització i el control dels reformadors, en el sistema descrit en concret, gràcies a què s'ha realitzat una nova modelització del model de massa basat en reaccions químiques complexes en el reactor catalític, introduint el model energètic a tot el sistema i s'ha dissenyat un nou controlador predictiu no lineal, que permet el seguiment de qualsevol referència, ja sigui lineal o no lineal i, per a qualsevol punt d'operació, amb la possibilitat de poder incloure penalitzacions en el seguiment i en el cost de la producció d'hidrogen. Ja que en els estudis científics anteriors, totes aquestes noves contribucions no existien, aquest estudi fa donar un pas endavant a la realització de futurs treballs, com per exemple, en la realització d'una investigació que s'ha començat a realitzar a partir d'aquest treball al MIT (*Massachusetts Institute of Technology*).

Quin és el següent pas? L'estudi conjunt amb l'INTE, per a poder millorar l'ajust del model matemàtic experimentalment, és a dir, millorar el model matemàtic amb diverses proves experimentals, totes les reaccions químiques i les seves respectives fòrmules d'Arrhenius, que es duen a terme en el reactor catalític. L'estructura de control es podria completar amb la realització d'un observador d'estats no lineal i amb la posterior implementació de tot el NMPC en un software embegut, per a poder aplicar tot el sistema al món físic i en temps real.

Per tant, observant l'anàlisi de resultats i retornant a la primera pàgina, es conclou amb la viabilitat d'aplicar les diferents tècniques i estratègies de les contribucions realitzades a un reformador d'etanol amb vapor per a la producció d'hidrogen.

Annex: Codi font

MODELITZACIÓ
REACTOR CATALÍTIC

```
function ddtS = DEsEnergy(t,x,u)
```

```
%-----  
%CONSTANTS -----  
%-----
```

```
%DADES GENERIQUES : P,T,V ... -----  
np = 20; % Número de particions espaials [adim]  
P = 101325.027; % Pressió atmosfèrica [Pa]  
U = 25; % Coeficient global de transferència de calor [J/skm2]  
V1 = 3.1415926*((22e-3)^2)*(154e-3)*(1/4); % Volum [m3]  
R = 8.31432; % Constant dels gasos ideals [J/mol·K]  
P1 = u(3)*101325.027; % Pressio [Pa = N/m2]  
T0 = u(4); % Temperatura d'entrada dels gasos [K]  
Tref = 773; % Temperatura de referència [K]  
Tf = u(4); % Temperatura del forn [K]  
ep = 0.66; % epsilon catalitzador [adim]  
e1 = (1-ep)/ep; % [adim]  
%-----
```

```
%PESOS MOLECULARS -----  
PMC2H5OH = 46.07e-3; % Pes molecular del C2H5OH [kg/mol]  
PMH2O = 18.015e-3; % Pes molecular del H2O [kg/mol]  
PMCH3CHO = 44.05e-3; % Pes molecular del C2H4O [kg/mol]  
PMH2 = 2e-3; % Pes molecular del H2[kg/mol]  
PMCH4 = 16.04e-3; % Pes molecular del CH4[Kg/mol]  
PMCO = 28.01e-3; % Pes molecular del CO [Kg/mol]  
PMCO2 = 44.01e-3; % Pes molecular del CO2 [Kg/mol]  
%-----
```

```
%CAPACITATS CALORÍFIQUES [J/molK]-----  
CpC2H5OH = 115.78;  
CpH2O = 36.67;  
CpCH3CHO = 97.39;  
CpH2 = 29.17; \usepackage{epstopdf}  
CpCH4 = 35.8;  
CpCO = 30.69;  
CpCO2 = 43.26;
```



```

%-----
% DADES DEL SÒLID -----
rho_s = 500 ;                                %densitat del sòlid [kg/m3]
cp_s = 407.2;                               % capacitat calorífica del sòlid [J/mol K]
d = 22e-3;                                  %diàmetre del reactor catalític [m]
%-----

% CALOR DE REACCIÓ [J/mol] -----
AH1 = 64.6e3;                                % C2H5OH -> CH3CHO + H2; (1)
AH2 = 45.63e3;                               % C2H5OH -> CO + CH4+ H2; (2)
AH3 = -41.2;                                 % CO + H2O <-> CO2 + H2; (3)
AH4 = 104.6;                                % CH3CHO + 3H2O -> 2CO2 + 5H2; (4)
%-----

%ENERGIA D'ACTIVACIÓ [J/mol]-----
Ea1 = 7.0e3;
Ea2 = 1.3e4;
Ea3 = 7.0e3;
Ea4 = 9.8e3;
%-----

%Factors pre-exponencials de les reaccions 1,2[mol/m3.min.bar]-----
kinf1 = 2.1e4;
kinf2 = 2.0e3;
%Factor pre-exponencial de les reacció 3[mol/m3.min.bar2]
kinf3 = 1.9e4;
%Factor pre-exponencial de la reacció 4[mol/m3.min.bar2]
kinf4 = 2.0e5;
%-----

%-----
%FI CONSTANTS-----
%-----

%-----
%CONDICIONS INICIALS-----
%-----

%FLUX MOLAR A L'ENTRADA [mol/min]-----
F_C2H5OHin = u(1);
F_H2Oin = u(2);
F_CH4in = 0;

```

```

F_H2in = 0;
F_COin = 0;
F_CO2in = 0;
F_CH3CHOin = 0;
%-----
\usepackage{epstopdf}

%CONCENTRACIONS EN ESTAT ESTACIONARI [mol/m3] -----
C_C2H5OH = x(1:np)';
C_H2O = x(np+1:2*np)';
C_CH4 = x(2*np+1:3*np)';
C_H2 = x(3*np+1:4*np)';
C_CO = x(4*np+1:5*np)';
C_CO2 = x(5*np+1:6*np)';
C_CH3CHO = x(6*np+1:7*np)';
%-----

%TEMPERATURA EN ESTAT ESTACIONARI [K]-----
T = x(7*np+1:8*np)';
%-----

%-----
%FI CONDICIONS INICIALS-----

%-----
%CÀLCUL PER A L'OBTENCIÓ DE LES EQUACIONS DE MASSA I ENERGIA-----
%-----

for i=1:np

%DENSITAT,CAPACITAT CALORÍFICA I VOLUM DEL GAS -----

    CT=C_C2H5OH(i)+C_H2O(i)+C_CH3CHO(i)+C_H2(i)+C_CH4(i)+C_CO(i)+C_CO2(i);
    yC2H5OH=C_C2H5OH(i)/CT;
    yH2O=C_H2O(i)/CT;
    yCH3CHO=C_CH3CHO(i)/CT;
    yH2=C_H2(i)/CT;
    yCH4=C_CH4(i)/CT;
    yCO=C_CO(i)/CT;
    yCO2=C_CO2(i)/CT;

    Mm1=(PMC2H5OH.*yC2H5OH+PMH2O.*yH2O+PMCH3CHO.*yCH3CHO+PMH2.

```



```

*yH2+PMCH4.*yCH4+PMCO.*yCO+PMCO2.*yCO2);

rho_g = (P*Mm1)./(R*T(i));                                %densitat del gas [Kg/m3]

cp_g=(PMC2H5OH.*yC2H5OH*CpC2H5OH+PMH2O.*yH2O*CpH2O+PMCH3CHO.
*yCH3CHO*CpCH3CHO+PMH2.*yH2*CpH2+PMCH4.*yCH4*CpCH4+PMCO.*yCO*CpCO+PMCO2.
*yCO2*CpCO2)./Mm1; %capacitat calorifica del gas [J/molK]
Vg = (R*T(i)/P1) ;                                         %Volum del gas [m3/mol]

%-----

% VELOCITATS DE REACCIÓ -----
Ctot1 = P1/(R*T(i));                                     %Concentració total [mol/m3]

Qin = (F_C2H5OHin+F_H2Oin)*((R*T0/P1));% Velocitat volumètrica [m3/min]
C_C2H5OHin = F_C2H5OHin/Qin;      %Concentració inicial d'etanol[mol/m3]

%Pressions parcials-----
p_C2H5OH = u(3)*(C_C2H5OH(i)/Ctot1);
p_H2O = u(3)*(C_H2O(i)/Ctot1);
p_CH4 = u(3)*(C_CH4(i)/Ctot1);
p_H2 = u(3)*(C_H2(i)/Ctot1);
p_CO = u(3)*(C_CO(i)/Ctot1);
p_CO2 = u(3)*(C_CO2(i)/Ctot1);
p_CH3CHO = u(3)*(C_CH3CHO(i)/Ctot1);
%-----

p1 = (p_CO*p_H2O);
p2 = (p_CO2*p_H2);
kWGS = exp(((4577.8)/T(i))-4.33);
p3 = p1 - ((1/kWGS)*p2);
p4 = p_CH3CHO*p_H2O*p_H2O*p_H2O;

% coeficients cinètics [mol/m3.min.bar]-----
k1 = kinf1*exp(-Ea1*(1/(R*T(i))-1/(R*Tref))) ;
k2 = kinf2*exp(-Ea2*(1/(R*T(i))-1/(R*Tref))) ;
k3 = kinf3*exp(-Ea3*(1/(R*T(i))-1/(R*Tref))) ;
k4 = kinf4*exp(-Ea4*(1/(R*T(i))-1/(R*Tref))) ;
%-----

r1 = k1.*(p_C2H5OH);                                     %velocitat de reacció equació química 1
r2 = k2.*(p_C2H5OH);                                     %velocitat de reacció equació química 2

```

```

r3 = k3.*p3;                %velocitat de reacció equació química 3
r4 = k4.*p4;                %velocitat de reacció equació química 4

ra = r1+r2;                % velocitat de reacció component C2H5OH [mol/m3.min]
rb = r3+3*r4;              % velocitat de reacció component H2O [mol/m3.min]
rc = r2;                   % velocitat de reacció component CH4 [mol/m3.min]
rd = r1+r2+r3+5*r4;        % velocitat de reacció component H2 [mol/m3.min]
re = r2-r3;                 % velocitat de reacció component CO [mol/m3.min]
rf = r3+2*r4;              % velocitat de reacció component CO2 [mol/m3.min]
rg = r1-r4;                 % velocitat de reacció component C2H4O [mol/m3.min]
%-----

Fin = (F_C2H5OHin+F_H2Oin);

if i == 1
    F(1) = (F_C2H5OHin+F_H2Oin) + (-ra -rb + rc +rd +re +rf +rg)*(V1/np);
else
    F(i) = F(i-1) + (-ra -rb + rc +rd +re +rf +rg)*(V1/np);
end

Q_S1(i) = Qin*(F(i)/Fin)*(T0/T(i));

dtau = (V1/np)/Q_S1(i);                %TEMPS DE RESIDÈNCIA [min]

%BALANÇ DE MASSA-----
%CONCENTRACIONS -----
if i == 1                                % dV = 1

    dQdV = (Q_S1(1)-Qin)/(V1/np);

    dC_C2H5OHdtau = C_C2H5OH(1)/dtau-F_C2H5OHin/(V1/np);
    dC_H2Odtau = C_H2O(1)/dtau-F_H2Oin/(V1/np);
    dC_CH4dtau = C_CH4(1)/dtau-F_CH4in/(V1/np);
    dC_H2dtau = C_H2(1)/dtau-F_H2in/(V1/np);
    dC_COdtau = C_CO(1)/dtau-F_COin/(V1/np);
    dC_CO2dtau = C_CO2(1)/dtau-F_CO2in/(V1/np);
    dC_CH3CHOdtau = C_CH3CHO(1)/dtau-F_CH3CHOin/(V1/np);

else                                     % dV = 2 a np

    dQdV = (Q_S1(i)-Q_S1(i-1))/(V1/np);

    dC_C2H5OHdtau = (C_C2H5OH(i)-C_C2H5OH(i-1))/dtau;

```



```

dC_H2Odttau = (C_H2O(i)-C_H2O(i-1))/dttau;
dC_CH4dttau = (C_CH4(i)-C_CH4(i-1))/dttau;
dC_H2dttau = (C_H2(i)-C_H2(i-1))/dttau;
dC_COdttau = (C_CO(i)-C_CO(i-1))/dttau;
dC_CO2dttau = (C_CO2(i)-C_CO2(i-1))/dttau;
dC_CH3CHOdttau = (C_CH3CHO(i)-C_CH3CHO(i-1))/dttau;

end

dC_C2H5OHdt(i) = -ra -dQdV*C_C2H5OH(i) - dC_C2H5OHdttau;
dC_H2Odt(i) = -rb -dQdV*C_H2O(i) - dC_H2Odttau;
dC_CH4dt(i) = rc -dQdV*C_CH4(i) - dC_CH4dttau;
dC_H2dt(i) = rd -dQdV*C_H2(i) - dC_H2dttau;
dC_COdt(i) = re -dQdV*C_CO(i) - dC_COdttau;
dC_CO2dt(i) = rf -dQdV*C_CO2(i) - dC_CO2dttau;
dC_CH3CHOdt(i) = rg -dQdV*C_CH3CHO(i) - dC_CH3CHOdttau;

%-----

%BALANÇ D'ENERGIA-----
%TEMPERATURA -----
    if i == 1
        dtempdttau = (-T0+T(1))/(dttau);
    else
        dtempdttau = (T(i) - T(i-1))/dttau;
    end
    dtempdt(i) = (-(60*U*(4/d)*(T(i)-Tf)) +
    ((-AH1)*(r1)+(-AH2)*(r2)+(-AH3)*(r3)+(-AH4)*(r4)).*e1
    -((rho_g.*cp_g.*((dtempdttau)))))./(rho_g.*cp_g + rho_s.*cp_s.*e1);

%-----

% FLUX MOLAR -----
    F_C2H5OH(i) = Q_S1(i)*C_C2H5OH(i);
    F_H2O(i) = Q_S1(i)*C_H2O(i);
    F_CH4(i) = Q_S1(i)*C_CH4(i);
    F_H2(i) = Q_S1(i)*C_H2(i);
    F_CO(i) = Q_S1(i)*C_CO(i);
    F_CO2(i) = Q_S1(i)*C_CO2(i);

```

```
F_CH3CHO(i) = Q_S1(i)*C_CH3CHO(i);  
%-----  
  
end  
  
assignin('base','Qout',Q_S1(np));  
save('Q');  
  
%Variable de sortida ddt-----  
%Conte les derivades de les concentracions-----  
%i la temperatura respecte el temps.-----  
ddts = [dC_C2H5OHdt dC_H2Odt dC_CH4dt dC_H2dt  
        dC_COdt dC_CO2dt dC_CH3CHOdt dtempdt ]';  
%-----
```



MODELITZACIÓ

MEMBRANA DE SEPARACIÓ

```
function ddt = Membrane(t,x,u)
```

```
%-----
%DADES MEMBRANA DE SEPARACIÓ-----
%-----
np = 20; % Número de particions espaials [adim]
R = 8.31451; % Constant dels gasos ideals [J/mol.K]
Patm = 101325.027; % Pressió atmosfèrica [Pa]
Deltam = 3.0e-5; % Amplada de la membrana[m]
Am = 7.1e-4; % Superfície de la membrana [m2]
Dm = (1/8)*0.0254; % Diàmetre de la membrana[m]
Vm = 3.1415926*1.1*1.1*7.6e-6; % Volum part no membrana [m3]
V2m = 3.1415926*(Dm/2-Deltam)^2*0.076; % Volum de la membrana de Pd-Ag [m3]
V1m = Vm - V2m; % Diferencial de volums [m3]
Pe0 = 60*2.25*1.0e-8; %Factor Pre-exponencial [mol.m/m2.min.Pa^0.5]
Eam = 8.8e3; % Factor d'energia d'activacio [J/mol]
P1 = u(2)*Patm; % Pressió [Pa] fora de la membrana
P2 = Patm; % Pressió [Pa] dintre de la membrana
U = 25; % Coeficient de transferencia de calor [J/sm2K]
Tf = u(3); % Temperatura del Forn [K]
%-----

%PESOS MOLECULARS -----
PMC2H5OH = 46.07e-3; % Pes molecular del C2H5OH [kg/mol]
PMH2O = 18.015e-3; % Pes molecular del H2O [kg/mol]
PMCH3CHO = 44.05e-3; % Pes molecular del C2H4O [kg/mol]
PMH2 = 2e-3; % Pes molecular del H2[kg/mol]
PMCH4 = 16.04e-3; % Pes molecular del CH4[Kg/mol]
PMCO = 28.01e-3; % Pes molecular del CO [Kg/mol]
PMCO2 = 44.01e-3; % Pes molecular del CO2 [Kg/mol]
%-----

%CAPACITATS CALORÍFIQUES [J/molK]-----
CpC2H5OH = 115.78;
CpH2O = 36.67;
CpCH3CHO = 97.39;
CpH2 = 29.17;
CpCH4 = 35.8;
CpCO = 30.69;
CpCO2 = 43.26;
%-----
```

```

% Fluxos molars d'hidrogen a l'entrada de la membrana [mol/min] -----
F_H2_rin = u(1);
Ftotin = u(5);
% -----

% Concentracions inicials H2 [mol/m3] -----
C_H2_r(1:np) = x(3*np+1:4*np)';
C_H2_r(1) = u(4);
% -----

%CONCENTRACIONS EN ESTAT ESTACIONARI [mol/m3] -----
C_C2H5OH = x(1:np)';
C_H2O = x(np+1:2*np)';
C_CH4 = x(2*np+1:3*np)';
C_H2 = x(3*np+1:4*np)';
C_CO = x(4*np+1:5*np)';
C_CO2 = x(5*np+1:6*np)';
C_CH3CHO = x(6*np+1:7*np)';
C_H2_p = x(7*np+1:8*np)';
%-----

%FLUXOS MOLARS A L'ENTRADA [mol/min] -----
F_C2H5OHin = u(6);           % F_C2H5OH_in
F_H2Oin = u(7);             % F_H2O_in
F_CH4in = u(8);             % F_CH4_in
F_COin = u(9);              % F_CO_in
F_CO2in = u(10);            % F_CO2_in
F_CH3CHOin = u(11);         % F_CH3CHO_in

% Temperatura Inicial a la membrana [K] -----
T(1:np) = u(3);
% -----

for i = 1:np

    %DENSITAT,CAPACITAT CALORIFICA I VOLUM DEL GAS -----
    CT=C_C2H5OH(i)+C_H2O(i)+C_CH3CHO(i)+C_H2(i)+C_CH4(i)+C_CO(i)+C_CO2(i);
    yC2H5OH=C_C2H5OH(i)/CT;
    yH2O=C_H2O(i)/CT;
    yCH3CHO=C_CH3CHO(i)/CT;
    yH2=C_H2(i)/CT;
    yCH4=C_CH4(i)/CT;

```



```

yC0=C_CO(i)/CT;
yC02=C_CO2(i)/CT;

Mm1=(PMC2H5OH.*yC2H5OH+PMH2O.*yH2O+PMCH3CHO.
*yCH3CHO+PMH2.*yH2+PMCH4.*yCH4+PMCO.*yCO+PMC02.*yC02);

rho_g = (Patm*Mm1)./(R*T(i)); %densitat del gas [Kg/m3]

cp_g = (PMC2H5OH.*yC2H5OH*CpC2H5OH+PMH2O.*yH2O*CpH2O+PMCH3CHO.
*yCH3CHO*CpCH3CHO+PMH2.*yH2*CpH2+
PMCH4.*yCH4*CpCH4+PMCO.*yCO*CpCO+
PMC02.*yC02*CpC02)./Mm1; %capacitat calorifica del gas [J/molK]

%-----

Vg1 = (R*T(i))/P1; % Volum del gas a la part de retencio [m3/mol]
Vg2 = (R*T(i))/P2; % Volum del gas a la part de permeabilitat [m3/mol]
Pe = Pe0*exp(-Eam/(R*T(i))); %Factor llei Arrhenius [mol/m.min.Pa^0.5]
Ctot1 = P1/(R*T(i)); % Concentració total a la part de retenció [mol/m3]
Ctot2 = P2/(R*T(i)); % Concentració total part de permeabilitat[mol/m3]
C_H2_pin = Ctot2;

% Flux molar a la part de permeabilitat [mol/(min.m2)]
if i == 1
    J_H2_p(1) = (Pe/Deltam)*(sqrt(P1*(C_H2_r(i)/Ctot1))
    - sqrt(P2))*(Am/np);
else
    J_H2_p(i) = J_H2_p(i-1) + (Pe/Deltam)*(sqrt(P1*(C_H2_r(i)/Ctot1)) -
    sqrt(P2))*(Am/np);
end

% Velocitat volumètrica permeabilitat [m3/min]
Q_S2_p(i)= J_H2_p(i)*Vg2;
% Velocitat volumètrica retenció [m3/min]
Q_S2(i) = (Ftotin - J_H2_p(i))*Vg1;

% Temps de residència [min]
dtau1 = (V1m/np)/(Q_S2(i));
dtau2 = (V2m/np)/(Q_S2_p(i));
dtautot = (((V1m+V2m)/np)/(Q_S2(i)+Q_S2_p(i)));

%BALANÇ DE MASSA-----
%CONCENTRACIONS -----

```

```
if i == 1 % dV = 1
```

```
C_H2_p(1) = C_H2_pin;
dC_C2H5OHdttau = C_C2H5OH(1)/dttau1-F_C2H5OHin/(V1m/np);
dC_H2Odttau = C_H2O(1)/dttau1-F_H2Oin/(V1m/np);
dC_CH4dttau = C_CH4(1)/dttau1-F_CH4in/(V1m/np);
dC_H2_rdttau = C_H2_r(1)/dttau1-F_H2_rin/(V1m/np);
dC_COdttau = C_CO(1)/dttau1-F_COin/(V1m/np);
dC_CO2dttau = C_CO2(1)/dttau1-F_CO2in/(V1m/np);
dC_CH3CHOdttau = C_CH3CHO(1)/dttau1-F_CH3CHOin/(V1m/np);
dC_H2_pdttau = C_H2_p(1)/dttau2 - C_H2_pin/dtau2;
```

```
else % dV = 2 a np
```

```
C_H2_p(i) = C_H2_p(i-1);
dC_C2H5OHdttau = (C_C2H5OH(i)-C_C2H5OH(i-1))/dttau1;
dC_H2Odttau = (C_H2O(i)-C_H2O(i-1))/dttau1;
dC_CH4dttau = (C_CH4(i)-C_CH4(i-1))/dttau1;
dC_H2_rdttau = (C_H2_r(i)-C_H2_r(i-1))/dttau1;
dC_COdttau = (C_CO(i)-C_CO(i-1))/dttau1;
dC_CO2dttau = (C_CO2(i)-C_CO2(i-1))/dttau1;
dC_CH3CHOdttau = (C_CH3CHO(i)-C_CH3CHO(i-1))/dttau1;
dC_H2_pdttau = (C_H2_p(i)-C_H2_p(i-1))/dttau2;
```

```
end
```

```
dC_C2H5OHdt(i) = - dC_C2H5OHdttau;
dC_H2Odt(i) = - dC_H2Odttau;
dC_CH4dt(i) = - dC_CH4dttau;
dC_H2_rdt(i) = - dC_H2_rdttau-((Pe/Deltam)*
(sqrt(P1*C_H2_r(i)/Ctot1) - sqrt(P2)))*(Am/np)/(V1m/np);
dC_COdt(i) = - dC_COdttau;
dC_CO2dt(i) = - dC_CO2dttau;
dC_CH3CHOdt(i) = - dC_CH3CHOdttau;
dC_H2_pdt(i) = 0;
```

```
%-----
```

```
%BALANÇ D'ENERGIA-----
```

```
%TEMPERATURA -----
```



```

    if i == 1
        dtempdtau = (-u(3)+T(1))/(dtautot);
    else
        dtempdtau = (T(i) - T(i-1))/dtautot;
    end
    dtempdt(i) = (-(60*U*(4/Dm)*(T(i)-Tf))
        -((rho_g.*cp_g.*((dtempdtau)))))./(rho_g.*cp_g);

%-----

end

%Variable de sortida ddt-----
%Conté les derivades de les concentracions-----
%i la temperatura respecte el temps.-----
ddts = [dC_C2H5OHdt dC_H2Odt dC_CH4dt
        dC_H2_rdt dC_COdt dC_CO2dt dC_CH3CH0dt dC_H2_pdt dtempdt]';
%-----

```

MODEL PREDICTIU DE CONTROL NO LINEAL

```

load('L_S12_SteadyStates_20dV');

P = 10;
T0 = 873.15;

np = 20;

Tinit(1:np) = T0;
x_init = [ x_Final_S123(1:7*np) Tinit]';
x_init_m = [ x_Final_S123(7*np+1:(7+8)*np) Tinit]';

% NMPC Parametres
%-----
param.Dt      = 0.65;
param.Hp      = 3;
param.X_max   = 0;
param.X_min   = 0;
param.X_min_exp = 0;
param.X_max_exp = 0;
param.np      = np;
param.P       = P;
param.T       = T0;
param.umin    = 1.8e-3;
param.umax    = 2.4e-3;

u0 = [ 1.8e-3*ones(param.Hp,1) ; 10.8e-3*ones(param.Hp,1)];
lb = [ 1.8e-3*ones(param.Hp,1) ; 8.76e-3*ones(param.Hp,1)] ;
ub = [ 2.4e-3*ones(param.Hp,1) ; 10.8e-3*ones(param.Hp,1)];
%-----

algorithm      = 'active-set';    % Errors: SQP < AS < IP
              %'active-set'
              %'trust-region-reflective'
              %'interior-point'
              %'interior-point-convex'
              %'levenberg-marquardt'
              %'trust-region-dogleg'
              %'lm-line-search'

```



```

                                %'sqp'
options2      = optimset('Display','off','LargeScale','on',...
                        'MaxFunEvals',60000,'MaxIter',3000,...
                        'TolFun',1e-2,'Algorithm',algorithm);

OPTIONS = odeset('MaxStep',param.Dt/10);

x0 = x_init';
x0m = x_init_m';
t_end = 200;
sortida = 0;
aigua = 0;
etanol = 0;
temperatura = 0;

x2 = x_init';

%ESTAT ESTACIONARI -----
%CÀLCUL DELS LIMITS -----
for i= param.Dt:param.Dt:200

    time = i;
    j = round(i/param.Dt);

    u_aplic = [ 1.8e-3 ; 10.8e-3 ];

    %-----
    %Reactor Catalític -----
    [t,x1]=ode15s(@(t,y)NonlinearModels(t,y,u_aplic,j,param.Dt),
    [j*param.Dt (j+1)*param.Dt],x0,OPTIONS);
    x0 = x1(end,:);

    CH2 = x0(4*np);
    TEM = x0(8*np);
    %-----
    %Membrana -----
    [t,x1m] = ode15s(@(t,y)NonlinearModelsMembrane(t,y,CH2,TEM),
    [j*param.Dt (j+1)*param.Dt],x0m,OPTIONS);
    x0m = x1m(end,:);

    Q_H2_OUT(j) = Q_H2(x0m(4*np),T0,P);

end

```

```

for i= param.Dt:param.Dt:200

    time = i;
    j = round(i/param.Dt);

    u_aplic = [ 1.8e-3 ; 10.8e-3 ];

    %-----
    %Reactor Catalític -----
    [t,x1]=ode15s(@(t,y)NonlinearModels(t,y,u_aplic,j,param.Dt),
    [j*param.Dt (j+1)*param.Dt],x0,OPTIONS);
    x0 = x1(end,:);

    CH2 = x0(4*np);
    TEM = x0(8*np);
    %-----
    %Membrana -----
    [t,x1m] = ode15s(@(t,y)NonlinearModelsMembrane(t,y,CH2,TEM),
    [j*param.Dt (j+1)*param.Dt],x0m,OPTIONS);
    x0m = x1m(end,:);

    Q_H2_OUT(j) = Q_H2(x0m(4*np),T0,P);

end
param.X_min = min([x0 x0m])
param.X_min_exp = min(Q_H2_OUT)

x0 = x_init';
x0m = x_init_m';

for i= param.Dt:param.Dt:200

    time = i;
    j = round(i/param.Dt);

    u_aplic = [ 2.4e-3 ; 8.76e-3 ];
    %-----
    %Reactor Catalític -----
    [t,x1]=ode15s(@(t,y)NonlinearModels(t,y,u_aplic,j,param.Dt),
    [j*param.Dt (j+1)*param.Dt],x0,OPTIONS);
    x0 = x1(end,:);
    CH2 = x0(4*np);
    TEM = x0(8*np);
    %-----

```




```

%Membrana -----
[t,x1m]=ode15s(@(t,y)NonlinearModelsMembrane(t,y,CH2,TEM),
[j*param.Dt (j+1)*param.Dt],x0m,OPTIONS);
x0m = x1m(end,:);

Q_H2_OUT(j) = Q_H2(x0m(4*np),T0,P);

end
for i= param.Dt:param.Dt:200

    time = i;
    j = round(i/param.Dt);

    u_aplic = [ 2.4e-3 ; 8.76e-3 ];
    %-----
    %Reactor Catalític -----
    [t,x1]=ode15s(@(t,y)NonlinearModels(t,y,u_aplic,j,param.Dt),
[j*param.Dt (j+1)*param.Dt],x0,OPTIONS);
    x0 = x1(end,:);
    CH2 = x0(4*np);
    TEM = x0(8*np);
    %-----
    %Membrana -----
    [t,x1m]=ode15s(@(t,y)NonlinearModelsMembrane(t,y,CH2,TEM),
[j*param.Dt (j+1)*param.Dt],x0m,OPTIONS);
    x0m = x1m(end,:);

    Q_H2_OUT(j) = Q_H2(x0m(4*np),T0,P);

end

param.X_max = max([x0 x0m]);
param.X_max_exp = max(Q_H2_OUT);

param.X_ref = (param.X_max_exp+param.X_min_exp)/2;
ref = param.X_ref ;

%-----
%-----

```

%NMPC-----

```
tic;
for i= param.Dt:param.Dt:t_end

    if i > 10
        param.X_ref = param.X_min_exp;
    end
    if i > 30
        param.X_ref = param.X_max_exp;
    end
    if i > 31.5
        param.X_ref = param.X_min_exp;
    end
    if i > 32
        param.X_ref = param.X_max_exp;
    end
    if i > 45
        param.X_ref = (param.X_max_exp+param.X_min_exp)/2;
    end
    if i > 60
        param.X_ref = ((param.X_max_exp+param.X_min_exp)/2)+0.3;
    end
    if i > 80
        param.X_ref = ((param.X_max_exp+param.X_min_exp)/2)-0.3;
    end
    if i > 100
        param.X_ref = param.X_max_exp;
    end

    if i > 105
        param.X_ref = param.X_min_exp;
    end

    if i >= 120
        param.X_ref = ((param.X_max_exp -
            param.X_min_exp)/(180-120))*(i-120)+param.X_min_exp;
    end

    if i > 180
        param.X_ref = param.X_min_exp;
    end
end
```



```

time = i
j = round(i/param.Dt);
sortida(j) = x0(4*np);
ref(j) = param.X_ref;

x_sistema = [x0 x0m];
[u,fval,exitflag,output] = fmincon('CostFunction',u0,[],[],[],
[],lb,ub,'Constraints',options2,x_sistema,param);
ef(j) = exitflag;

u_aplic = [u(1) ; u(param.Hp+1)];
etanol(j) = u(1,1);
aigua(j) = u(param.Hp+1);

u0 = u;

tspan = [ j*param.Dt (j+1)*param.Dt ];
%-----
%Reactor Catalític -----
[t,x1]=ode15s(@(t,y)NonlinearModels(t,y,u_aplic,j,param.Dt),
tspan,x0,OPTIONS);
x0 = x1(end,:);
CH2 = x0(4*np);
TEM = x0(8*np);
%-----
%Membrana -----
[t,x1m]=ode15s(@(t,y)NonlinearModelsMembrane(t,y,CH2,TEM),
tspan,x0m,OPTIONS);
x0m = x1m(end,:);

Q_H2_OUT(j) = Q_H2(x0m(4*np),T0,P);

h2(j)=j*param.Dt;

end
toc

figure(1)
plot(h2,Q_H2_OUT,'b',h2,ref,'r');
xlabel('Temps [s]');
ylabel('Velocitat de flux volumètric hidrogen [ml/min]');

```

```
figure(2)
plot(h2,etanol,'r');
xlabel('Temps [s]');
ylabel('Flux molar etanol [mol/min]');
```

RESTRICCIONS

```
function [c,ceq] = Constraints(u,x0,param)

    OPTIONS = odeset('MaxStep',param.Dt/10);
    np = param.np;
    x(1,:) = x0(end,(1:8*np));
    T_ent_mem(1:np) = x0(8*np);
    x0m(1,:) = [x0(end,(7*np+1:(7+8)*np)) T_ent_mem] ;

for i= param.Dt:param.Dt:(param.Dt*(param.Hp))
    u_aplic_const = [u(1) ; u(param.Hp+1)];
    j = round(i/param.Dt);
    tspan = [j*param.Dt (j+1)*param.Dt];
    [t,x1]=ode15s(@(t,y)NonlinearModels(t,y,u_aplic_const,j,param.Dt),
    tspan,x,OPTIONS);
    x = x1(end,:);
    CH2 = x(4*np);
    TEM = x(8*np);
    [t,x1m]=ode15s(@(t,y)NonlinearModelsMembrane(t,y,CH2,TEM),
    [j*param.Dt (j+1)*param.Dt],x0m,OPTIONS);
    x0m = x1m(end,:);
end

c = [param.X_min*ones(8*np,1) '-x;x-param.X_max*ones(8*np,1)'];
ceq = [];
```

FUNCIÓ DE COST

```
function cf = CostFunction(u,x0,param)

OPTIONS = odeset('MaxStep',param.Dt/10);
P = param.P;
```



```

T0 = param.T;
np = param.np;

yep = 0;
uep = 0;

x(1,:) = x0(end,(1:8*np));
T_ent_mem(1:np) = x0(8*np);
x0m(1,:) = [x0(end,(7*np+1:(7+8)*np)) T_ent_mem];
y = param.X_ref;
k1 = 1;
k2 = 0.5;
K1 = k1/(param.X_max_exp-param.X_min_exp)^2;
K2 = k2/(param.umax-param.umin)^2;

for i= param.Dt:param.Dt:(param.Dt*(param.Hp))
    u_aplic_cost = [u(1) ; u(param.Hp+1)];
    error = y - param.X_ref;
    deltaU = u(1) - param.umin;

    yep = yep + K1*((error)^2);
    uep = uep + K2*((deltaU)^2);
    j = round(i/param.Dt);
    tspan = [ j*param.Dt (j+1)*param.Dt ];
    [t,x1]=ode15s(@(t,y)NonlinearModels(t,y,u_aplic_cost,j,param.Dt),
    tspan,x,OPTIONS);
    x = x1(end,:);
    CH2 = x(4*np);
    TEM = x(8*np);
    [t,x1m]=ode15s(@(t,y)NonlinearModelsMembrane(t,y,CH2,TEM),
    [j*param.Dt (j+1)*param.Dt],x0m,OPTIONS);
    x0m = x1m(end,:);

    y = Q_H2(x0m(4*np),T0,P);
end

cf = yep + uep;

```

FUNCIÓ NONLINEARMODELS

```
function[f,F]=NonlinearModels(t,y,u_aplic,j,dt)
```

```
global F_H2 F_C2H5OH F_H2O F_CH4 F_CO F_CO2 F_CH3CHO
```

```
np = 20;
```

```
P = 10;
```

```
T0 = 873.15;
```

```
u = u_aplic;
```

```
x = y;
```

```
f = zeros(np*8,1);
```

```
V1 = 3.1415926*((22e-3)^2)*(154e-3)*(1/4);
```

```
P1 = P*101325.027;
```

```
R = 8.31432;
```

```
Tref = 773;
```

```
Ea1 = 7.0e3;
```

```
Ea2 = 1.3e4;
```

```
Ea3 = 7.0e3;
```

```
Ea4 = 9.8e3;
```

```
kinf1 = 2.1e4;
```

```
kinf2 = 2.0e3;
```

```
kinf3 = 1.9e4;
```

```
kinf4 = 2.0e5;
```

```
U = 25;
```

```
ep = 0.66;
```

```
e1 = (1-ep)/ep;
```

```
PMC2H5OH = 46.07e-3;
```

```
PMH2O = 18.015e-3;
```

```
PMCH3CHO = 44.05e-3;
```

```
PMH2 = 2e-3;
```

```
PMCH4 = 16.04e-3;
```

```
PMCO = 28.01e-3;
```



```
PMC02 = 44.01e-3;
```

```
CpC2H5OH = 115.78;
```

```
CpH2O = 36.67;
```

```
CpCH3CHO = 97.39;
```

```
CpH2 = 29.17;
```

```
CpCH4 = 35.8;
```

```
CpCO = 30.69;
```

```
CpCO2 = 43.26;
```

```
rho_s = 500 ;
```

```
cp_s = 407.2;
```

```
d = 22e-3;
```

```
AH1 = 64.6e3;
```

```
AH2 = 45.63e3;
```

```
AH3 = -41.2;
```

```
AH4 = 104.6;
```

```
for i = 1:np
```

```
    Vg1 = (R*813.15)/P1;
```

```
    Ctot1 = P1/(R*x(7*np+i));
```

```
    CT=x(i)+x(np+i)+x(2*np+i)+x(3*np+i)+x(4*np+i)+x(5*np+i)+x(6*np+i);
```

```
    yC2H5OH=x(i)/CT;
```

```
    yH2O=x(np+i)/CT;
```

```
    yCH3CHO=x(6*np+i)/CT;
```

```
    yH2=x(3*np+i)/CT;
```

```
    yCH4=x(2*np+i)/CT;
```

```
    yCO=x(4*np+i)/CT;
```

```
    yCO2=x(5*np+i)/CT;
```

```
    Mm1=(PMC2H5OH.*yC2H5OH+PMH2O.*yH2O+PMCH3CHO.*yCH3CHO  
+PMH2.*yH2+PMCH4.*yCH4+PMCO.*yCO+PMCO2.*yCO2);
```

```
    rho_g = (P*Mm1)./(R*x(7*np+i));
```

```

%capacitat calorifica del gas [J/molK]
cp_g=(PMC2H5OH.*yC2H5OH*CpC2H5OH+PMH2O.*yH2O*CpH2O
+PMCH3CHO.*yCH3CHO*CpCH3CHO+PMH2.*yH2*CpH2+
PMCH4.*yCH4*CpCH4+PMCO.*yCO*CpCO+PMCO2.*yCO2*CpCO2)./Mm1;
Vg = (R*x(7*np+i)/P1) ;

k1 = kinf1*exp(-Ea1*(1/(R*x(7*np+i))-1/(R*Tref)));
k2 = kinf2*exp(-Ea2*(1/(R*x(7*np+i))-1/(R*Tref)));
k3 = kinf3*exp(-Ea3*(1/(R*x(7*np+i))-1/(R*Tref)));
k4 = kinf4*exp(-Ea4*(1/(R*x(7*np+i))-1/(R*Tref)));
kWGS = exp(4577.8/x(7*np+i)-4.33);

r1 = k1.*(P*(x(i)/Ctot1));
r2 = k2.*(P*(x(i)/Ctot1));
r3= k3.*(P*(x(4*np+i)/Ctot1)*P*(x(np+i)/Ctot1)
-((1/kWGS)*(P*(x(5*np+i)/Ctot1)*P*(x(3*np+i)/Ctot1))));
r4 = k4.*P*(x(6*np+i)/Ctot1)*P*(x(np+i)/Ctot1)*P*(x(np+i)/Ctot1)
*P*(x(np+i)/Ctot1);

ra = k1.*(P*(x(i)/Ctot1)) + k2.*(P*(x(i)/Ctot1));
rb = k3.*(P*(x(4*np+i)/Ctot1)*P*(x(np+i)/Ctot1)
-((1/kWGS)*(P*(x(5*np+i)/Ctot1)*P*(x(3*np+i)/Ctot1))));
+3*k4.*P*(x(6*np+i)/Ctot1)*P*(x(np+i)/Ctot1)*P*(x(np+i)/Ctot1)
*P*(x(np+i)/Ctot1);
rc = k2.*(P*(x(i)/Ctot1));
rd = k1.*(P*(x(i)/Ctot1))
+k2.*(P*(x(i)/Ctot1))+
k3.*(P*(x(4*np+i)/Ctot1)*P*(x(np+i)/Ctot1)
-((1/kWGS)*(P*(x(5*np+i)/Ctot1)*P*(x(3*np+i)/Ctot1))));
+5*k4.*P*(x(6*np+i)/Ctot1)*P*(x(np+i)/Ctot1)*P*(x(np+i)/Ctot1)
*P*(x(np+i)/Ctot1);
re = k2.*(P*(x(i)/Ctot1)) - k3.*(P*(x(4*np+i)/Ctot1)
*P*(x(np+i)/Ctot1)-
((1/kWGS)*(P*(x(5*np+i)/Ctot1)*P*(x(3*np+i)/Ctot1))));
rf = k3.*(P*(x(4*np+i)/Ctot1)*P*(x(np+i)/Ctot1)-
((1/kWGS)*(P*(x(5*np+i)/Ctot1)*P*(x(3*np+i)/Ctot1)))+2*k4.*P*
(x(6*np+i)/Ctot1)
*P*(x(np+i)/Ctot1)*P*(x(np+i)/Ctot1)*P*(x(np+i)/Ctot1);
rg = k1.*(P*(x(i)/Ctot1))-k4.*P*(x(6*np+i)/Ctot1)
*P*(x(np+i)/Ctot1)*P*(x(np+i)/Ctot1)*P*(x(np+i)/Ctot1);

Fin = (u(1)+u(2));

if i == 1

```




```

    F(1) = Fin + (-ra -rb + rc +rd +re +rf +rg)*(V1/np);
else
    F(i) = F(i-1) + (-ra -rb + rc +rd +re +rf +rg)*(V1/np);
end
Qin = Fin*((R*T0/P1));
Q_S1(i) = Qin*(F(i)/Fin)*(T0/x(7*np+i));

dtau = (V1/np)/Q_S1(i);

if i == 1

    dQdV = (Q_S1(1)-Qin)/(V1/np);

    dC_C2H5OHdtau = ((x(1)/dtau)-(u(1)/((V1/np))));
    dC_H2Odtau = ((x(np+1)/dtau)-(u(2)/(V1/np)));
    dC_CH4dtau = (x(2*np+1)/dtau);
    dC_H2dtau = (x(3*np+1)/dtau);
    dC_COdtau = (x(4*np+1)/dtau);
    dC_CO2dtau = (x(5*np+1)/dtau);
    dC_CH3CH0dtau = (x(6*np+1)/dtau);

else

    dQdV = (Q_S1(i)-Q_S1(i-1))/(V1/np);

    dC_C2H5OHdtau = ((x(i)-x(i-1))/(dtau));
    dC_H2Odtau = ((x(np+i)-x(np+i-1))/(dtau));
    dC_CH4dtau = ((x(2*np+i)-x(2*np+i-1))/(dtau));
    dC_H2dtau = ((x(3*np+i)-x(3*np+i-1))/(dtau));
    dC_COdtau = ((x(4*np+i)-x(4*np+i-1))/(dtau));
    dC_CO2dtau = ((x(5*np+i)-x(5*np+i-1))/(dtau));
    dC_CH3CH0dtau = ((x(6*np+i)-x(6*np+i-1))/(dtau));

end

if i == 1
    dtempdtau = (-T0+x(7*np+i))/(dtau);
else
    dtempdtau = (x(7*np+i) - x(7*np+i-1))/dtau;
end
dtempdt(i) = (-(60*U*(4/d)*(x(7*np+i)-T0)) +
((-AH1)*(r1)+(-AH2)*(r2)+

```

```
(-AH3)*(r3)+(-AH4)*(r4)).*e1 -
((rho_g.*cp_g.*(dtempdtau)))))./(rho_g.*cp_g
+ rho_s.*cp_s.*e1);
```

```
Q = Q_S1(i);
```

```
f(i) = -ra -dQdV*x(i) -dC_C2H5OHdtau;
f(np+i) = -rb -dQdV*x(np+i) -dC_H2Odtau;
f(2*np+i) = rc -dQdV*x(2*np+i) -dC_CH4dtau;
f(3*np+i) = rd -dQdV*x(3*np+i) -dC_H2dtau;
f(4*np+i) = re -dQdV*x(4*np+i) -dC_COdtau;
f(5*np+i) = rf -dQdV*x(5*np+i) -dC_CO2dtau;
f(6*np+i) = rg -dQdV*x(6*np+i) -dC_CH3CHOdtau;
f(7*np+i) = dtempdt(i);
```

```
if (t == (j+1)*dt) && (i == np)
    F_C2H5OH = Q_S1(i)*x(i);
    F_H2O = Q_S1(i)*x(np+i);
    F_CH4 = Q_S1(i)*x(2*np+i);
    F_H2 = Q_S1(i)*x(3*np+i);
    F_CO = Q_S1(i)*x(4*np+i);
    F_CO2 = Q_S1(i)*x(5*np+i);
    F_CH3CHO = Q_S1(i)*x(6*np+i);
end
end
```

FUNCIÓ NONLINEARMODELSMEMBRANE

```
function[f]=NonlinearModelsMembrane(t,y,CH2,TEM)

global F_H2 F_C2H5OH F_H2O F_CH4 F_CO F_CO2 F_CH3CHO

np = 20;

P = 10;
x = y;

f = zeros(np*9,1);
```



```
R = 8.31432;  
Patm = 101325.027;  
Deltam = 3.0e-5;  
Am = 7.1e-4;  
d = 22e-3;  
Dm = (1/8)*0.0254;  
Vm = 3.1415926*1.1*1.1*7.6e-6;  
V2m = 3.1415926*(Dm/2-Deltam)^2*0.076;  
V1m = Vm - V2m;  
Pe0 = 60*(2.25)*1e-8;  
Eam = 8.8e3;  
P1 = P*Patm;  
P2 = Patm;  
U = 25;  
Tf = TEM;
```

```
PMC2H5OH = 46.07e-3;  
PMH2O = 18.015e-3;  
PMCH3CHO = 44.05e-3;  
PMH2 = 2e-3;  
PMCH4 = 16.04e-3;  
PMCO = 28.01e-3;  
PMCO2 = 44.01e-3;
```

```
CpC2H5OH = 115.78;  
CpH2O = 36.67;  
CpCH3CHO = 97.39;  
CpH2 = 29.17;  
CpCH4 = 35.8;  
CpCO = 30.69;  
CpCO2 = 43.26;
```

```
F_H2_rin = F_H2;  
Ftotin = F_H2+F_C2H5OH+F_H2O+F_CH4+F_CO+F_CO2+F_CH3CHO;
```

```
C_H2_r(1:np) = x(3*np+1:4*np)';  
C_H2_r(1) = CH2;
```

```

C_C2H5OH = x(1:np)';
C_H2O = x(np+1:2*np)';
C_CH4 = x(2*np+1:3*np)';
C_H2 = x(3*np+1:4*np)';
C_CO = x(4*np+1:5*np)';
C_CO2 = x(5*np+1:6*np)';
C_CH3CHO = x(6*np+1:7*np)';
C_H2_p = x(7*np+1:8*np)';

```

```

F_C2H5OHin = F_C2H5OH;
F_H2Oin = F_H2O;
F_CH4in = F_CH4;
F_COin = F_CO;
F_CO2in = F_CO2;
F_CH3CHOin = F_CH3CHO;

```

```

T(1:np) = TEM;

```

```

for i = 1:np

```

```

    CT=C_C2H5OH(i)+C_H2O(i)+C_CH3CHO(i)+C_H2(i)+C_CH4(i)+C_CO(i)+C_CO2(i);
    yC2H5OH=C_C2H5OH(i)/CT;
    yH2O=C_H2O(i)/CT;
    yCH3CHO=C_CH3CHO(i)/CT;
    yH2=C_H2(i)/CT;
    yCH4=C_CH4(i)/CT;
    yCO=C_CO(i)/CT;
    yCO2=C_CO2(i)/CT;

```

```

    Mm1=(PMC2H5OH.*yC2H5OH+PMH2O.*yH2O+PMCH3CHO.*yCH3CHO+PMH2.*yH2+
    PMCH4.*yCH4+PMCO.*yCO+PMCO2.*yCO2);

```

```

    rho_g = (Patm*Mm1)./(R*T(i));

```

```

    %capacitat calorifica del gas [J/molK]
    cp_g = (PMC2H5OH.*yC2H5OH*CpC2H5OH+PMH2O.*yH2O*CpH2O+
    PMCH3CHO.*yCH3CHO*CpCH3CHO+PMH2.*yH2*CpH2+

```



```

PMCH4.*yCH4*CpCH4+PMCO.*yCO*CpCO+PMCO2.*yCO2*CpCO2)./Mm1;

Vg1 = (R*T(i))/P1;
Vg2 = (R*T(i))/P2;
Pe = Pe0*exp(-Eam/(R*T(i)));
Ctot1 = P1/(R*T(i));
Ctot2 = P2/(R*T(i));
C_H2_pin = Ctot2;

if i == 1
    J_H2_p(1) = (((Pe))/Deltam)*(sqrt(P1*(C_H2_r(i)/Ctot1)) -
    sqrt(P2))*(Am/np);
else
    J_H2_p(i) = J_H2_p(i-1) +
    (Pe/Deltam)*(sqrt(P1*(C_H2_r(i)/Ctot1))- sqrt(P2))*(Am/np);
end
Q_S2_p(i)= J_H2_p(i)*Vg2;
Q_S2(i) = (Ftotin - J_H2_p(i))*Vg1;

dtau1 = (V1m/np)/(Q_S2(i));
dtau2 = (V2m/np)/(Q_S2_p(i));
dtautot = (((V1m+V2m)/np)/(Q_S2(i)+Q_S2_p(i)));

if i == 1

    C_H2_p(1) = C_H2_pin;
    dC_C2H5OHdtau = C_C2H5OH(1)/dtau1-F_C2H5OHin/(V1m/np);
    dC_H2Odtau = C_H2O(1)/dtau1-F_H2Oin/(V1m/np);
    dC_CH4dtau = C_CH4(1)/dtau1-F_CH4in/(V1m/np);
    dC_H2_rdtau = C_H2_r(1)/dtau1-F_H2_rin/(V1m/np);
    dC_COdtau = C_CO(1)/dtau1-F_COin/(V1m/np);
    dC_CO2dtau = C_CO2(1)/dtau1-F_CO2in/(V1m/np);
    dC_CH3CH0dtau = C_CH3CH0(1)/dtau1-F_CH3CH0in/(V1m/np);

else

    C_H2_p(i) = C_H2_p(i-1);
    dC_C2H5OHdtau = (C_C2H5OH(i)-C_C2H5OH(i-1))/dtau1;
    dC_H2Odtau = (C_H2O(i)-C_H2O(i-1))/dtau1;

```

```

dC_CH4dtau = (C_CH4(i)-C_CH4(i-1))/dtau1;
dC_H2_rdtau = (C_H2_r(i)-C_H2_r(i-1))/dtau1;
dC_COdtau = (C_CO(i)-C_CO(i-1))/dtau1;
dC_CO2dtau = (C_CO2(i)-C_CO2(i-1))/dtau1;
dC_CH3CHOdtau = (C_CH3CHO(i)-C_CH3CHO(i-1))/dtau1;

```

```

end

```

```

if i == 1
    dtempdtau = (-Tf+T(1))/(dtautot);
else
    dtempdtau = (T(i) - T(i-1))/dtautot ;
end

```

```

dtempdt = (-(60*U*(4/d)*(T(i)-Tf)) -
((rho_g.*cp_g.*(dtempdtau))))/(rho_g.*cp_g);

```

```

f(i) = - dC_C2H5OHdtau;
f(np+i) = - dC_H2Odtau;
f(2*np+i) = - dC_CH4dtau;
f(3*np+i) = - dC_H2_rdtau-
((Pe/Deltam)*(sqrt(P1*C_H2_r(i)/Ctot1) - sqrt(P2)))*(Am/np)/(V1m/np);
f(4*np+i) = - dC_COdtau;
f(5*np+i) = - dC_CO2dtau;
f(6*np+i) = - dC_CH3CHOdtau;
f(7*np+i) = 0;
f(8*np+i) = dtempdt;

```

```

end

```



FUNCIÓ Q_H2

```
function Q_H2_p    = Q_H2(C_H2_r,T,P)

Tatm = 298;
Patm = 101325.027;
R = 8.31451;

Deltam = 3.0e-5;
P2 = 101325.027;
Am = 7.1e-4;
Pe0 = 60*(2.25)*1e-8;
Eam = 8.8e3;
Pe = Pe0*exp(-Eam/(R*T));
P1 = P*Patm;
Ctot1 = P1/(R*T);

F_H2_p = (((Pe))/Deltam)*(sqrt(P1*C_H2_r/Ctot1) - sqrt(P2))*(Am);
Q_H2_p = F_H2_p*(R*Tatm/Patm);

if (Q_H2_p) < 0
    Q_H2_p = 0;
end

Q_H2_p = Q_H2_p*1000000;

end
```

Agraïments

"La felicitat total de l'ésser humà consisteix en gaudir de l'estimació dels demès."

Blaise Pascal (1623-1662) Científic, filòsof i escriptor francès.

*Mireia Contreras Deu, José Manuel Pérez Rodríguez, Raquel Pérez Contreras, Maria
Daria Rodríguez Anta, Josep Lluís Deu Carré, Matilde Manzano Monteroso i*

Laura Fernández Sánchez.



Bibliografia

Referències bibliogràfiques

- [1] L. Mingming. *Treball final de Màster: Model Predictive Control for Ethanol Steam Reformers*, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona, Juny 2014.
- [2] Enefiok Akpan, Yanping Sun, Prashant Kumar, Hussam Ibrahim, Ahmed Aboudheir, Raphael Idem. *Kinetics, experimental and reactor modeling studies of the carbon dioxide reforming of methane (CDRM) over a new Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst in a packed bed tubular reactor* - Elsevier - Chemical Engineering Science 62 4012 – 4024 , Maig 2007.
- [3] Y. Al-Assaf and A. Poulikkas. *Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments*, Chemistry Department, University of Cyprus, 1678 Nicosia, Cyprus, Març 2013. [<http://www.hindawi.com/journals/cpis/2013/690627/>], 30 Setembre 2014]
- [4] Jordi Riera i Colomer, Jordi Llorca i Piqué, Maria Serra Prat, Vanesa M. García. *Modelado y Control de Reactores Catalíticos de producción de Hidrógeno para la Alimentación de Pilas de Combustible*, Programa d'Automatització Avançada i Robòtica Institut d'Organització i Control de Sistemes Industrials .
- [5] Choong, C. K. S., Chen, L., Du, Y., Wang, Z., Hong, L., Borgna, A. *Rh-Fe/Ca-Al₂O₃: A unique catalyst for CO-free hydrogen production in low temperature ethanol steam reforming*. Topics in Catalysis 57, 627–636 (2014)
- [6] Irandoust, S. y Andersson, B. *Monolithic Catalysts for Nonautomobile Applications*, Catal. Rev. Sci. Eng., 1988(30), 343.
- [7] Hayes, R.E. y Kolaczowski, S.T. *Introduction to Catalytic Combustion*, Gordon and Breach Sci. Pub., Amsterdam, 1997.
- [8] G.Groppi, A.Betolli, E. Tronconi, P. Forzatti, *Comparison of Lumped and Distributed Models of Monolith Reactors*, Chem. Eng. Sci., 1995 (50) 2705.
- [9] G.Groppi, A.Betolli, E. Tronconi, P. Forzatti, *Mathematical Models of Catalytic Combustors*. Catal. Rev. Sci. Eng., 1999 (41) 227.
- [10] James, A.; Brindley, J.; McIntosh, A.C. *Classification of Behavior in a Steady Plug-Flow Model of Catalytic Combustion*, Chem. Eng. Sci., 2001 (56)4649.
- [11] J. M. Guil, N. Homs, J. Llorca, P. R. de la Piscina, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 10813.
- [12] S. Freni, J. Power Sources 94 (2001) 14.

- [13] F. Marino, M. Boveri, G. Baronetti, M. Laborde, *Int. J. Hydrogen Energy* 26 (2001) 665
- [14] I.Uriz, G.Arzamendi,E.López,J.Llorca and L.M.Gandía. *Computational fluid dynamics simulation of ethanol steam reforming in catalytic wall michrochannels*. Chemical Engineering Journal, 167(3):603-609,2011.
- [15] A.Cornelio,*Dynamic Modelling of An Industrial Ethylene Oxide Reactor*, Indian Chem. Eng. 2006 (48) 164.
- [16] H. Fogler.*Elements of chemichal reaction engineering*. 3th ed. Prentice-Hall of India, New Delhi (2004), p.570.
- [17] H. Fogler.*Elements of chemichal reaction engineering*. 4th ed. Pearson Education, Inc., New Jersey (2006).
- [18] H. Fogler. *Essentials of Chemical Reaction Engineering*. Pearson Education, p.288.
- [19] Avi.A.Cornelio. *Dynamic Modelling of An Industrial Ethylene Oxide Reactor*. Indian Chemical Engr. Section A, Vol.48,No.3,July-Sept. 2006, p.172
- [20] Reinhold Koch, Eduardo López, Núria J. Divins, Miguel Allue, Andreas Jossen, Jordi Riera, and Jordi Llorca. *Ethanol catalytic membrane reformer for direct PEM FC feeding*. International Journal of Hydrogen Energy, 38(14):5605–5615, 2013.
- [21] Lars Grüne, Jürgen Pannek. *Nonlinear Model Predictive Control* Springer
- [22] [<http://www.acadotoolkit.org>, 10 Febrer 2015]
- [23] Rolf Findeisen, Tobias Raff, and Frank Allgöwer. *Sampled-Data Model Predictive Control for Constrained Continuous Time Systems*. Institute for Systems Theory and Automatic Control, University of Stuttgart, Germany.
- [24] The MathWorks, Inc. *Optimization Toolbox, User's Guide*, 2014.



Bibliografia complementària

William L. Luyben. Process modeling, simulation and control for chemical engineers. Chemical engineering. MacGraw-Hill New York, 2nd edition, 1989. [<http://es.slideshare.net/SandeepBadarla/process-modellingsimulationandcontrolforchemicalengineersluyben>, 2 Octubre 2014]

[<http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/heinzl/node27.html>, 2 Setembre 2014]

H. Fogler. *Elements of chemical reaction engineering*. 5th ed. [<http://www.umich.edu/~elements/5e/lectures/index.html>, 15 Octubre 2014]

[<http://ctms.engin.umich.edu/CTMS/index.php?example=InvertedPendulum§ion=ControlStateSpace>, 25 Setembre 2014]

A.Bemporad. *Model Predictive Control*. IMT. Institute for Advanced Studies Lucca. DYSCO research Unit, Dynamical Systems, Control and Optimization. [<http://cse.lab.imtlucca.it/~bemporad>, 3 Novembre 2014]

The MathWorks, Inc. *Control System Toolbox, User's Guide*, 2010.

Vanesa M. Garcia, Eduardo Lopez, Maria Serra, and Jordi Llorca. *Dynamic modelling of a three-stage low temperature ethanol reformer for fuel cell application*. Journal of Power Sources - Elsevier, 192:208–2015, July 2009

J. M. Maciejowski. *Predictive control with constraints*. Prentice Hall, 2001.